

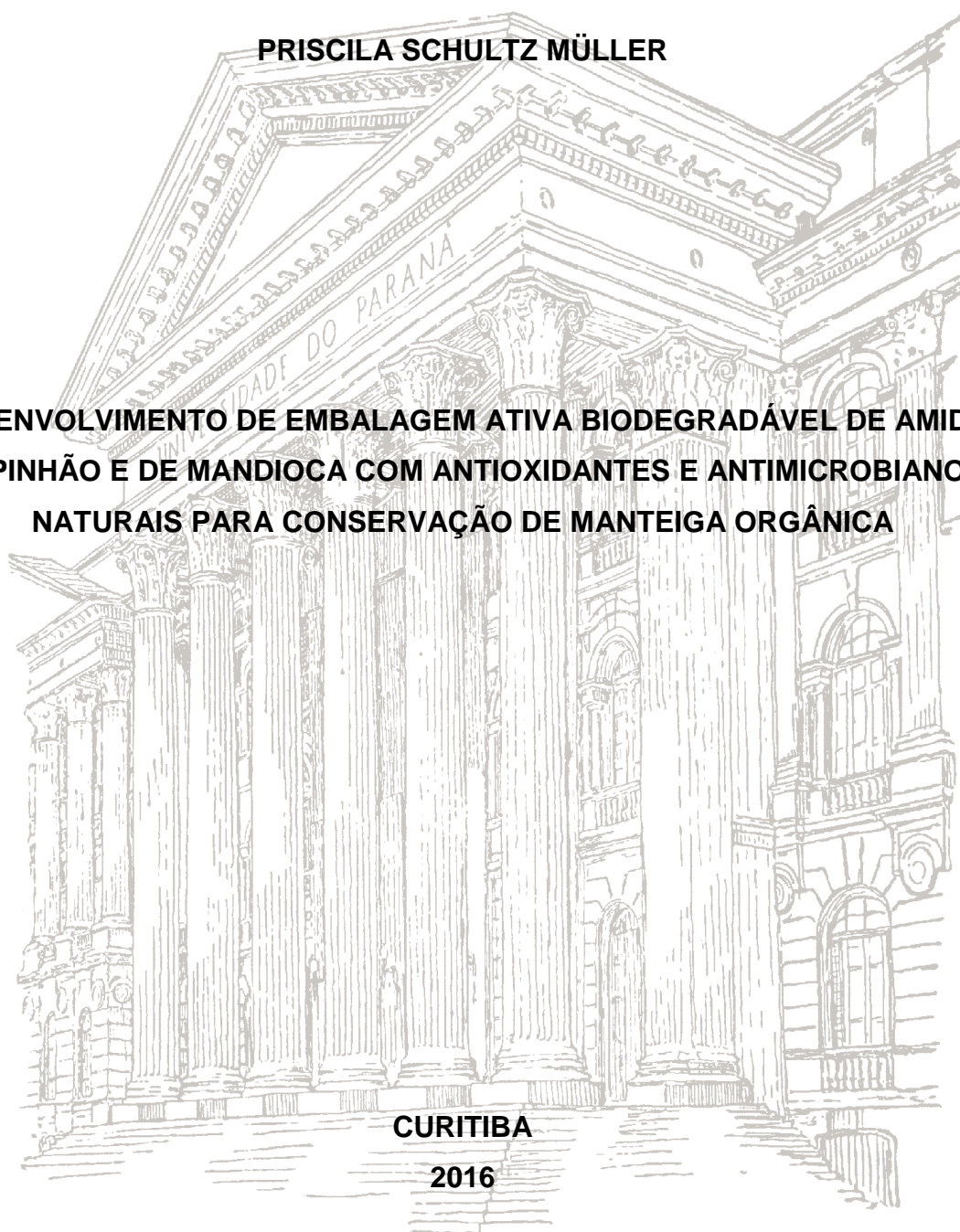
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PRISCILA SCHULTZ MÜLLER

**DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGEM ATIVA BIODEGRADÁVEL DE AMIDO
DE PINHÃO E DE MANDIOCA COM ANTIOXIDANTES E ANTIMICROBIANOS
NATURAIS PARA CONSERVAÇÃO DE MANTEIGA ORGÂNICA**

CURITIBA

2016



PRISCILA SCHULTZ MÜLLER

**DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGEM ATIVA BIODEGRADÁVEL DE AMIDO
DE PINHÃO E DE MANDIOCA COM ANTIOXIDANTES E ANTIMICROBIANOS
NATURAIS PARA CONSERVAÇÃO DE MANTEIGA ORGÂNICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, do Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para obter o título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a Dr^a Nina Waszczynskyj

Co-orientador: Prof^o Dr. Fábio Yamashita

CURITIBA

2016

Müller, Priscila Schultz

Desenvolvimento de embalagem ativa biodegradável de amido de pinhão e de mandioca com antioxidantes e antimicrobianos naturais para conservação de manteiga orgânica / Priscila Schultz Müller. – Curitiba, 2016.
177 f. : il.; graf., tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Nina Waszczynskyj

Co-orientador: Fábio Yamashita

1. Extrusão. 2. Extratos vegetais – Alecrim, chá verde e erva-mate.
3. Vida de prateleira.

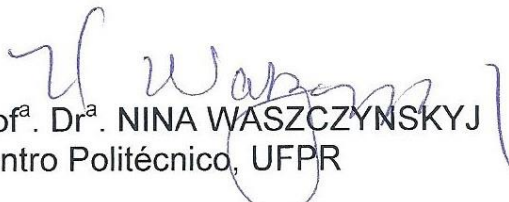
I. Waszczynskyj, Nina. II. Yamashita, Fábio. III. Título.


PRISCILA SHULTZ MÜLLER

DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGEM ATIVA BIODEGRADÁVEL DE AMIDO DE PINHÃO E DE MANDIOCA COM ANTIOXIDANTES E ANTIMICROBIANOS NATURAIS PARA CONSERVAÇÃO DE MANTEIGA ORGÂNICA

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora:


Prof^a. Dr^a. NINA WASZCZYŃSKYJ
Centro Politécnico, UFPR


Prof^a. Dr^a. LARISSA CANHADAS BERTAN
Campus Laranjeiras do Sul, UFFS


Prof. Dr. EGON SCHNITZLER
Campus Uvaranas/UEPG


Dr^a. ROSSANA CATIE BUENO DE GODOY
Embrapa Florestas


Prof. Dr. JOSÉ DOMINGOS FONTANA
Campus Curitiba, UTFPR

Curitiba, 30 de setembro de 2016.

*Ao meu esposo e amor Gustavo,
a nossa filha Sofia, que me incentiva a fazer o meu melhor e enche o
nosso mundo de alegria e esperança
aos meus pais Hellmuth e Cléia, e
ao meu irmão Guilherme,*

*Por estarem sempre ao meu lado, me incentivando e apoiando.
Sem eles nada disso seria possível. Essa vitória é por eles e para eles.*

*Com amor
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por estar sempre presente em minha vida, e tornar tudo possível.

Aos meus pais Hellmuth e Cléia que, com muito carinho, dedicação e apoio, me proporcionaram a educação e não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida, por me incentivarem para que meus desejos e planos se realizassem e por sempre terem acreditado em mim.

Ao meu irmão Guilherme, pelo carinho, apoio, incentivo e por tantos momentos compartilhados juntos.

Ao meu esposo Gustavo pelo amor, carinho, paciência, companheirismo, por sempre estar me incentivando, pelas trocas de impressões, correções e comentários ao trabalho. Amo muito você, você é tudo para mim. Obrigada por tudo de maravilhoso que você me proporcionou sempre.

À minha orientadora professora Dr^a Nina Waszczynskyj pelo apoio, pela dedicação, por aceitar um novo desafio com muito otimismo, pelas trocas de ideias, paciência e colaboração no desenvolvimento deste trabalho, tenho muita gratidão.

Ao meu co-orientador professor Dr. Fábio Yamashita pelo suporte e oportunidade de crescimento pessoal e profissional

Aos técnicos e aos colegas de laboratório pelo apoio e contribuição nas análises, principalmente ao Gerson Teixeira no apoio nas análises estatísticas e as grandes amigadas, em especial, a Lizandra Kamradt Savi e a Ângela Kopper, que me acompanharam nesta jornada. Aos demais colegas da POSALIM pela amizade e companhia ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Aos professores Dr. José Domingos Fontana, Dr^a Larissa Canhadas Bertan, Dr^a Catie Bueno de Godoy, Dr. Egon Schnitzler por aceitarem participar da banca de qualificação e defesa de tese, por avaliarem o trabalho contribuindo para melhorá-lo.

À CAPES pelo suporte financeiro. A todos que de maneira direta ou indireta me auxiliaram neste trabalho.

MUITO OBRIGADA!

*Não é sobre ter todas as pessoas do mundo pra si
É sobre saber que em algum lugar alguém zela por ti
É sobre cantar e poder escutar mais do que a própria voz
É sobre dançar na chuva de vida que cai sobre nós*

*É saber se sentir infinito num universo tão vasto e bonito
É saber sonhar
E, então, fazer valer a pena cada verso daquele poema sobre acreditar*

*Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu
É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu
É sobre ser abrigo e também ter morada em outros corações
E assim ter amigos contigo em todas as situações*

*A gente não pode ter tudo
Qual seria a graça do mundo se fosse assim?
Por isso, eu prefiro sorrisos e os presentes que a vida trouxe pra perto
de mim*

*Não é sobre tudo que o teu dinheiro é capaz de comprar
E sim sobre cada momento, sorriso a se compartilhar
Também não é sobre correr contra o tempo pra ter sempre mais
Porque quando menos se espera a vida já ficou pra trás*

*Segura teu filho no colo
Sorría e abraça teus pais
Enquanto estão aqui
Que a vida é trem-bala, parceiro
E a gente é só passageiro prestes a partir*

Ana Vilela

*A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho
original.*

Albert Einstein

RESUMO

Com o interesse de melhorar a qualidade dos produtos embalados e reduzir o consumo de embalagens plásticas convencionais têm-se pesquisado novos materiais como os filmes biodegradáveis formulados com matérias-primas oriundas de recursos renováveis. O objetivo deste trabalho foi desenvolver embalagens biodegradáveis ativas de amido termoplástico, poli adipato co-tereftalato de butileno (PBAT) contendo extrato de alecrim (AL), chá verde (CH) e/ou erva-mate (ER). Os filmes biodegradáveis para produção das embalagens foram produzidos por extrusão sopro em balão e estudou-se a influência da concentração e da fonte de amido (pinhão e mandioca) sobre as propriedades mecânicas, de barreira ao vapor d'água e ópticas dos filmes. Modelos de regressão que predizem essas propriedades e as respectivas superfícies de resposta foram geradas. Características de superfície e propriedades térmicas dos filmes biodegradáveis, também foram avaliadas. Para avaliar as propriedades mecânicas, de barreira e óptica dos filmes em um armazenamento em condições reais, foram avaliados no dia 0 (sem a manteiga orgânica) e no dia 60 (a 5 °C e em contato com a manteiga orgânica), observando se o armazenamento refrigerado influencia as propriedades dos filmes. A eficiência como embalagem ativa com ação antioxidante foi avaliada pelos valores de índice de peróxido da manteiga orgânica, a degradação da cor, os teores de fenóis totais e DPPH dos filmes durante a estocagem e a eficiência com ação antimicrobiana foi avaliada pelo teste de halo de inibição para *S. aureus*, *B. cereus* e *E. coli*. Em geral, a resistência à tração dos filmes, o módulo elástico, a permeabilidade ao vapor de água e a opacidade aumentaram e a elongação máxima diminuiu durante o armazenamento refrigerado com manteiga. Todos os filmes tenderam para as cores amarela e verde, provenientes dos extratos. Os tipos dos extratos não produziram efeitos significativos para a luminosidade. A concentração do extrato não gerou diferença significativa na cor dos filmes. Os extratos não alteraram a estabilidade térmica dos filmes. Os filmes apresentaram propriedades mecânicas, de barreira, ópticas e térmicas adequadas para uso como embalagem ativa para manteiga orgânica. As embalagens biodegradáveis ativas diminuíram significativamente a oxidação da manteiga orgânica embalada, durante 60 dias de armazenamento e depois da avaliação da vida de prateleira. Os melhores resultados foram obtidos para os filmes contendo 1% de extrato de alecrim. Os filmes mais efetivos para inibir o crescimento microbiano, principalmente para a *E. coli* foram com os extratos de erva-mate e de alecrim. O desenvolvimento de embalagem ativa antioxidante do presente estudo pode ser utilizado para embalar manteiga orgânica, a fim de retardar a sua oxidação, e consequentemente, aumentar a segurança alimentar e manter a estabilidade do produto embalado.

Palavras-chave: embalagens ativas; extrusão; antimicrobianos; alecrim, chá verde, erva-mate, vida de prateleira e segurança alimentar.

ABSTRACT

In order to improve the quality of packed products and to reduce consumption of conventional plastic packaging new materials have been researched such as biodegradable films formulated with raw materials derived from renewable sources. The aim of this work was to develop active biodegradable packaging, polybutylene adipate co-terephthalate (PBAT) containing rosemary, green tea or yerba mate extracts. The biodegradable film for packaging production were produced by blow balloon extrusion and studied the influence of the extract concentration and the variety of starch (pine nuts and cassava) on the mechanical, water steam barrier and optical properties of films. The regression models that predict these properties and their surfaces response were generated. Surface characteristics and thermal properties of biodegradable films were also evaluate. The mechanical, optical and barrier properties of films stored in real conditions were evaluated in day 0 (no organic butter) and day 60 (at 5 °C and in contact with organic butter), observing if the refrigerated storage influences the properties of films. The efficiency as active packaging with antioxidant activity was evaluated by peroxide index values from organic butter, color fading, total phenolic content and DPPH of films during storage and efficiency with antimicrobial activity was assessed by inhibition zone test against *S. aureus*, *B. cereus* and *E. coli*. In general, the tensile strength of films, the elastic modulus, permeability to water steam and opacity increased and maximum elongation decreased during refrigerated storage with butter. All films tended to yellowish and greenish, due to the extracts addition. The extracts varieties didn't produce significant effects on the brightness. The concentration of the extract didn't generate significant difference on the films color. The extracts didn't affect the thermal stability of films. Films presented mechanical, optical, barrier and thermal properties suitable for use as an active packaging for organic butter. Active biodegradable packaging significantly decreased the oxidation of packed organic butter during 60 days of storage and after shelf life evaluation. The best results were obtained from the films containing 1% of rosemary extract. The most effective films to inhibit microbial growth were with yerba mate and rosemary extracts, especially for *E. coli*. The development of antioxidant active packaging from this study may be used to pack organic butter in order to delay oxidation, and therefore, to improve food safety and to maintain the stability of the packed product.

Keywords: active packaging; extrusion; antimicrobials; rosemary, green tea, yerba mate, shelf life and food safety.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pinha, brácteas e pinhões provenientes da <i>Araucaria angustifolia</i> .	34
Figura 2- Estrutura molecular da unidade monomérica do PBAT.	38
Figura 3- Estrutura química dos princípios ativos do alecrim com características antioxidantes.	43
Figura 4 - Estrutura química dos princípios ativos do chá verde com características antioxidantes.	44
Figura 5 - Estrutura química dos princípios ativos da erva-mate com características antioxidantes.	46
Figura 6 - Esquema de uma extrusora monorosca.	47
Figura 7 - Processo de extrusão “blow”.(H = espessura final do filme; H ₀ = espessura do filme na saída da matriz.	50
Figura 8 - Esquema da permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos.	52
Figura 9 - Curva característica da relação força de tração versus alongamento.	55
Figura 10 - Comportamento tensão-deformação para polímeros rígidos (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (curva C).	55
Figura 11– Diagrama de fluxo do processo produtivo da manteiga	61
Figura 12 - Fluxograma de Extração do Amido de Pinhão	69
Figura 13 -- Embalagens de filmes de amido de pinhão controle e amido de mandioca controle 5 x 2 cm, adicionados de 10 g de manteiga orgânica.	77
Figura 14 - Curva TGA e DTG dos extratos de alecrim, chá verde e erva-mate.	79
Figura 15 - Curva DSC dos extratos de alecrim, chá verde e erva-mate.	80
Figura 16 - Produção de filmes através da técnica de balão.	81
Figura 17 – Filmes obtidos neste trabalho	82
Figura 18 – Micrografias, com aumento de 400x, obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os filmes desenvolvidos.	85
Figura 19 – Representação gráfica dos parâmetros de cor quanto ao sistema Cie Lab dos filmes biodegradáveis, no tempo zero.	94
Figura 20 - Gráficos de Pareto dos parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de alecrim e chá verde, nas concentrações de 05% e 1,0%, no tempo zero	99

Figura 21 – Superfície de resposta dos parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de alecrim e chá verde, nas concentrações de 0,5% e 1,0%, no tempo zero	100
Figura 22 - Gráfico dos valores experimentais versus valores gerados através do modelo de regressão para os parâmetros dos filmes com extrato de alecrim e com chá verde, no tempo zero	102
Figura 23 - Gráficos de Pareto dos parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de alecrim e com erva-mate, nas concentrações de 0,5% e 1,0%, no tempo zero	105
Figura 24 - Superfície de resposta dos parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de alecrim e com extrato de erva-mate, nas concentrações de 0,5% e 1,0%, no tempo zero	106
Figura 25 - Gráfico dos valores experimentais versus valores gerados através do modelo de.....	107
Figura 26 - Gráficos de Pareto dos parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de chá verde e com extrato de erva-mate, nas concentrações de 0,5% e 1,0%, no tempo zero	111
Figura 27 - Superfície de resposta dos parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de chá verde e com extrato de erva-mate, nas concentrações de 0,5% e 1,0%, no tempo zero	113
Figura 28 – Gráfico dos valores experimentais versus valores gerados através do modelo de regressão para os parâmetros dos filmes com extrato de chá verde e erva-mate, no tempo zero	115
Figura 29 - Curva TGA e DTG dos filmes	116
Figura 30 - Curva DSC dos filmes e destaque para o intervalo de 140°C – 200°C	118
Figura 31 – Representação gráfica do índice de peróxido apresentados pela manteiga orgânica durante o teste de oxidação acelerada	138
Figura 32 – Representação gráfica de fenóis totais apresentados pelos filmes ativos durante o teste de oxidação acelerada	141
Figura 33 – Representação gráfica do teor de DPPH (IC ₅₀) apresentados pelos filmes ativos durante o teste de oxidação acelerada.....	144
Figura 34 – Ação antimicrobiana dos filmes sobre o <i>Staphylococcus aureus</i> (teste do halo de inibição)	150

Figura 35 - Comparação dos diâmetros do halo de inibição dos filmes biodegradáveis para a S.A.= <i>Stafhylococcus aureus</i> ; B.C.= <i>Bacillus cereus</i> ; E.C.= <i>Escherichia coli</i>	151
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teor de amilose e amilopectina em diferentes fontes de amidos.....	30
Tabela 2 - Composição média do pinhão inteiro, endosperma e amido após extração e secagem.....	35
Tabela 3 - Composição química (g/100g em base seca) de amido nativo de pinhão.	35
Tabela 4 - Propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis produzidos por extrusão	56
Tabela 5 - Planejamento fatorial 2^3 completo com variáveis explicativas codificadas e seus valores reais (entre parênteses).	72
Tabela 6 – Formulações de filmes desenvolvidos neste trabalho conforme planejamento experimental proposto	73
Tabela 7 - Composição centesimal e teores de amilose e amilopectina dos amidos de pinhão e de mandioca.....	78
Tabela 8 – Dados experimentais da espessura dos filmes	83
Tabela 9 - Propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis no dia 0 (sem a manteiga orgânica) e no dia 60 (após o contato durante 60 dias com a manteiga orgânica) com armazenamento refrigerado a 5°C.....	88
Tabela 10 – Caracterização dos parâmetros de cor quanto ao sistema Cie Lab dos filmes biodegradáveis, no tempo zero.	93
Tabela 11 - ANOVA para os parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de alecrim e com chá verde, no tempo zero.....	96
Tabela 12 - Modelos de regressão gerados pelo software Statistica 7.0 para os filmes com extratos de alecrim e chá verde, no tempo zero	101
Tabela 13 - ANOVA para os parâmetros de caracterização dos filmes com extrato alecrim e de erva-mate, no tempo zero	103
Tabela 14- Modelos de regressão gerados pelo software Statistica 7.0 para os filmes de alecrim e erva-mate, no tempo zero.....	106
Tabela 15 - ANOVA para os parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de chá verde e de erva-mate, no tempo zero.....	109
Tabela 16 - Modelos de regressão gerados pelo software Statistica 7.0 para os filmes de chá verde e erva-mate, no tempo zero	114
Tabela 17 - Temperaturas das mudanças de fase dos filmes desenvolvidos	119

Tabela 18 – Parâmetros de caracterização da manteiga orgânica	133
Tabela 19 – Valores obtidos e referenciais de compostos fenólicos e teor de DPPH para os extratos de alecrim, chá verde e erva-mate incorporados nos filmes (com 1,0% de extratos)	134
Tabela 20 - Valores de índice de peróxido apresentados pela manteiga orgânica durante o teste de oxidação acelerada	137
Tabela 21 - Valores de fenóis totais apresentados pelos filmes ativos durante o teste de oxidação acelerada.....	140
Tabela 22 – Teor de DPPH (IC ₅₀) apresentados pelos filmes ativos durante o teste de oxidação acelerada.....	143
Tabela 23 – Valores dos parâmetros de cor do sistema Cie Lab apresentados pelos filmes ativos durante o armazenamento da manteiga	146
Tabela 24 – Valores dos parâmetros de cor do sistema Cie Lab apresentados pelos filmes ativos durante o armazenamento da manteiga	147
Tabela 25 - Porcentagem de variação entre o início e o final dos dias de armazenagem (0-60).....	148

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

5-CQA	5-cafeoilquínico
Aa	Atividade de água
AL	Extrato de alecrim
ANOVA	Análise de variância
ATp	Amido termoplástico
<i>B.cereus</i>	<i>Bacillus cereus</i>
BHA	Butil-hidroxi-anisol
BHI	Brain Heart Infusion
BHT	Butil-hidroxitolueno
CH	Extrato de chá verde
DPPH	1,1 -diphenyl-2-picrylhydrazyl
DTG	Análise termogravimétrica derivada
e	Erro
<i>E.coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
ER	Extrato de erva-mate
EVA	Copolímero etileno-acetato de vinilo
EVOH	Co-polímero etileno vinil álcool
FT	Fenóis totais
IP	Índice de peróxido
LDL	Lipoproteína de baixa densidade
M	Filme de amido de mandioca
m/m	Massa/ massa
m/V	Massa/ volume
MAL	Filme de amido de mandioca com extrato de alecrim
MC	Filme de amido de mandioca controle
MCH	Filme de amido de mandioca com extrato de chá verde
MER	Filme de amido de mandioca com extrato de erva-mate
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mpa	Megapascal
MPALCH	Filme de amidos de mandioca e pinhão com extratos de Alecrim e chá verde
MPALER	Filme de amidos de mandioca e pinhão com extratos de Alecrim e erva-mate
MPC	Filme de amido de mandioca e pinhão controle
MPERCH	Filme de amidos de mandioca e pinhão com extratos de erva-mate e chá verde
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
N	Newton
PAL	Filme de amido de pinhão com extrato de alecrim
PBAT	Poli adipato co-tereftalato de butileno
PBSA	Poli succinato co-adipato de butileno
PC	Filme de amido de pinhão controle

PCH	Filme de amido de pinhão com extrato de chá verde
PCL	Policaprolactona
PEA	Poliesteramida
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PER	Filme de amido de pinhão com extrato de erva-mate
PET	Polietileno Tereftalato
PHA	Poli(hidroxialcanoato)
PHB	Poli(hidroxi butirato)
PHBV	Poli-(b-hidróxi-butirato-co-b-hidróxi-valerato)
PLA	Ácido polilático
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
PVC	Policloreto de vinila
R1/R0	Raio final do filme soprado/ raio inicial do filme
RI	Razão de intumescimento
SE	Sem embalagem
<i>S.aureus</i>	<i>Stafhylococcus aureus</i>
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
T _e	Temperatura de ebulição
T _f	Temperatura de fusão
TGA	Análise Termogravimétrica
T _g	Temperatura de transição vítrea
TPVA	Taxa de permeabilidade ao vapor de água
TR	Tensão de ruptura
UR	Umidade relativa
URE	Umidade relativa de equilíbrio
V/V0	Velocidade de puxamento/ velocidade na saída da matriz

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	20
OBJETIVO GERAL.....	24
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
REVISÃO DE LITERATURA	25
1. EMBALAGENS.....	26
1.1 EMBALAGENS ATIVAS.....	26
1.2 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS	27
1.2.1 POLÍMEROS	28
1.2.1.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	28
2 FILMES DE AMIDO	30
2.1 AMIDO	30
2.1.1 AMIDO DE MANDIOCA	32
2.1.2 AMIDO DE PINHÃO	34
3 MISTURAS DE AMIDO E POLÍMEROS SINTÉTICOS	36
3.1 POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL (POLI ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO – PBAT)	38
4. ADITIVOS UTILIZADOS NA MATRIZ POLIMÉRICA.....	38
4.1 PLASTIFICANTES.....	38
4.2 FONTES NATURAIS DE COMPOSTOS ATIVOS.....	41
4.2.1 ALECRIM	42
4.2.2 CHÁ VERDE	43
4.2.3 ERVA-MATE	45
5. PLANEJAMENTO DE MISTURAS	46

6. PROCESSO DE EXTRUSÃO PARA PRODUÇÃO DE FILMES	47
7. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	51
7.1 ESPESSURA	51
7.2 PROPRIEDADES DE BARREIRA.....	51
7.2.1 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA	52
7.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS	53
7.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	57
7.5 ANÁLISE TÉRMICA	57
7.5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	57
7.5.2 ANÁLISE CALORIMÉTRICA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	58
8. MANTEIGA	59
8.1 MANTEIGA ORGÂNICA.....	60
DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE FILMES DE AMIDO DE PINHÃO E MANDIOCA COM EXTRATOS VEGETAIS.....	64
RESUMO.....	65
ABSTRACT.....	66
9. INTRODUÇÃO	67
10. MATERIAL E MÉTODOS	69
10.1 MATERIAL.....	69
10.2 EXTRAÇÃO DO AMIDO DE PINHÃO	69
10.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE PINHÃO E AMIDO DE MANDIOCA	70
10.2.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DOS EXTRATOS	70
10.2.3 ANÁLISE CALORIMÉTRICA (DSC) DOS EXTRATOS	70
10.3 PRODUÇÃO DE FILME BIODEGRADÁVEL	71

10.3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA	71
10.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ATIVOS	74
10.4.1 ESPESSURA.....	74
10.4.2 AVALIAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS FILMES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	74
10.4.3 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA	75
10.4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS	75
10.4.5 AVALIAÇÃO DA COR	76
10.4.6 OPACIDADE APARENTE.....	76
10.4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	76
10.4.8 ANÁLISE CALORIMÉTRICA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	76
10.4.9 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, DE BARREIRA E ÓPTICA DOS FILMES EM ARMAZENAMENTO REFRIGERADO.....	77
11. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
11.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS DE ALECRIM, CHÁ VERDE E ERVA-MATE E DA MATRIZ DE AMIDO DE PINHÃO E MANDIOCA	78
11.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE PINHÃO E AMIDO DE MANDIOCA	78
11.1.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DOS EXTRATOS	78
11.1.3 ANÁLISE CALORIMÉTRICA (DSC) DOS EXTRATOS	80
11.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ATIVOS	81
11.2.1 ESPESSURA.....	82
11.2.2 AVALIAÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS FILMES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	84
11.2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS, DE BARREIRA AO VAPOR DE ÁGUA E ÓPTICAS	86
11.2.4 AVALIAÇÃO DA COR	92
11.2.5 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA - SR	95
11.2.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	115
11.2.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	117
CONCLUSÃO	121
EFICIÊNCIA DE FILME BIODEGRADAVEL COMO EMBALAGEM ATIVA ANTIOXIDANTE E ANTIMICROBIANA PARA MANTEIGA ORGÂNICA.....	123
RESUMO.....	124
ABSTRACT.....	125
12 INTRODUÇÃO	126

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	127
13 MATERIAL E MÉTODOS	128
13.1 MATERIAL	128
13.2 CARACTERIZAÇÃO DA MANTEIGA	128
13.2.1 ATIVIDADE DE ÁGUA.....	128
13.2.2 UMIDADE RELATIVA	128
13.2.3 ÍNDICE DE PERÓXIDO (IP).....	129
13.3 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS INCORPORADOS	129
13.3.1 DETERMINAÇÃO DE FENÓLICOS TOTAIS	129
13.3.2 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS PELO MÉTODO DPPH	129
13.4 EFICIÊNCIA COMO EMBALAGEM ATIVA: AÇÃO ANTIOXIDANTE	130
13.4.1 ÍNDICE DE PERÓXIDO (IP).....	130
13.4.2 FENÓIS TOTAIS (FT).....	131
13.4.3 DPPH - 1,1-DIPHENIL-2-PICRILHIDRAZIL	131
13.4.4 MONITORAMENTO DA ESTABILIDADE DOS ADITIVOS DURANTE O ARMAZENAMENTO DOS FILMES ATIVOS	131
13.5 EFICIÊNCIA COMO EMBALAGEM ATIVA: AÇÃO ANTIMICROBIANA	132
13.5.1 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS: TESTE DA DIFUSÃO EM DISCO DE FILME BIODEGRADÁVEL.....	132
13.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA	132
14 RESULTADOS E DISCUSSÃO	133
14.1 CARACTERIZAÇÃO DA MANTEIGA	133
14.1.1 ATIVIDADE DE ÁGUA, UMIDADE RELATIVA E ÍNDICE DE PERÓXIDO (IP) DA MANTEIGA ORGÂNICA.....	133
14.2 DETERMINAÇÃO DE FENÓLICOS TOTAIS E DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS PELO MÉTODO DPPH	133
14.3 EFICIÊNCIA COMO EMBALAGEM ATIVA: AÇÃO ANTIOXIDANTE	134

14.3.1 ÍNDICE DE PERÓXIDO (IP).....	135
14.3.2 FENÓLICOS TOTAIS (FT).....	139
14.3.3 DPPH - 1,1-DIPHENIL-2-PICRILHIDRAZIL	142
14.3.4 MONITORAMENTO DA ESTABILIDADE DOS EXTRATOS DURANTE O ARMAZENAMENTO DOS FILMES ATIVOS	145
14.4 EFICIÊNCIA COMO EMBALAGEM ATIVA: AÇÃO ANTIMICROBIANA.....	150
15. CONCLUSÃO	154
CONCLUSÃO GERAL.....	156
CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO	158
REFERÊNCIAS.....	159
APÊNDICE A	177

INTRODUÇÃO GERAL

No mundo, cerca de 260 milhões de toneladas de plásticos são produzidos anualmente, com uma previsão de produção e consumo maiores para os próximos anos (ABIPLAST, 2015). Os filmes plásticos convencionais como o polietileno e polipropileno, que são polímeros sintéticos derivados do petróleo, estão sendo utilizados na indústria para confecção de embalagens alimentícias. Estes vêm causando um sério problema ambiental, devido ao seu elevado peso molecular, propriedades hidrofóbicas e alta estabilidade química, que ao longo tempo compromete a decomposição (GARCIA et al., 2014). Este problema poderia ser minimizado se os filmes passassem a ser desenvolvidos a partir de polímeros biodegradáveis.

Com o interesse de manter ou melhorar a qualidade dos produtos embalados e, ao mesmo tempo, reduzir o desperdício de embalagens tem-se pesquisado novos materiais como os filmes biodegradáveis formulados com matérias-primas oriundas de recursos renováveis. O uso comercial de filmes formulados a partir de matrizes naturais biodegradáveis ainda é limitado por causa de problemas relacionados às propriedades mecânicas, para melhorar isso associa-se a estas matrizes polímeros biodegradáveis comerciais.

As propriedades mecânicas dos filmes são características determinantes para a sua utilização como material de embalagem, devido ao manuseio a que estão sujeitos os produtos durante sua distribuição e comercialização. As propriedades funcionais dos filmes biodegradáveis são fortemente influenciadas pelas condições de processos, pela formulação, pelo armazenamento e pelos plastificantes utilizados (GARCIA et al., 2014).

Os materiais mais comuns usados na produção de filmes são os polissacarídeos, as proteínas e os lipídeos (GILBERT et al., 1997; RUTIAGA et al., 2005). O amido tem sido considerado como um dos elementos mais promissores, porque alia manejo do ciclo de carbono com disponibilidade, baixo custo e bom desempenho na produção de filmes (WILHELM et al., 2003).

Filmes obtidos a partir de amido de mandioca já foram utilizados com sucesso como matrizes poliméricas biodegradáveis na incorporação de antioxidantes naturais para serem utilizados como embalagens ativas. Não foram encontrados na literatura

estudos de filmes biodegradáveis produzidos por extrusão utilizando o amido de pinhão, extraído da semente do Pinheiro do Paraná (*Araucaria angustifolia*). O interesse nessa fonte de amido é agregar valor e incentivar o plantio das Auracárias, devido a elevada quantidade de amido disponível na semente, além da importância ambiental e cultural para o estado do Paraná. O emprego do amido na elaboração de filmes tem por objetivo a biodegradabilidade e a baixa permeabilidade a gases (CO_2 e O_2). Entretanto, sua limitação está nas propriedades mecânicas inferiores aos dos filmes convencionais e a alta permeabilidade ao vapor de água, formando materiais quebradiços e higroscópicos. Muitos trabalhos têm sido publicados utilizando amidos modificados, mistura de amidos e polímeros sintéticos ou compósitos de amido com fibras vegetais, visando melhorar as propriedades mecânicas dos materiais preparados (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA; 2010).

Existem no mercado diversos polímeros biodegradáveis, como ácido polilático (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoatos (PHA), 3-hidroxibutirato (PHB), polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV) e marcas comerciais como Bioplast®, Ecoflex®, Mater-Bi®, NatureWorks®, que apresentam características para a produção de embalagens. A substituição dos polímeros convencionais por biodegradáveis é dificultada pelo custo desses últimos em relação aos polímeros mais baratos como o polietileno de baixa densidade (PEBD) (WANG; PADUA, 2003, YU; DEAN e LI, 2006).

Uma opção para redução dos custos na produção de embalagens é a mistura de polímeros biodegradáveis comerciais destinados à produção de filmes plásticos com amido sem modificar de forma drástica a resistência mecânica, processabilidade e permeabilidade dos filmes produzidos. Além disso, o processo de produção desses filmes mistos utiliza os mesmos equipamentos empregados na produção de filmes plásticos convencionais, podendo ser incorporados agente plastificante como glicerol, sorbitol e outros (WANG; PADUA, 2003).

Diferentes compostos podem ser incorporados aos filmes, visando conferir-lhes propriedades de barreiras específicas. Um dos principais sistemas são os filmes com ação antioxidante e antimicrobiana, que retardam ou diminuem o processo de oxidação do produto embalado, inibem o crescimento de microrganismos e são de grande importância para a indústria alimentícia e farmacêutica (BRODY, 2001).

A procura por embalagens com antioxidantes e antimicrobianos tem aumentado nos últimos anos. Com o objetivo de prolongar o armazenamento dos

produtos e até mesmo diminuir ou eliminar a adição de aditivos sintéticos em alimentos. A presença de compostos antioxidantes e antimicrobianos nos extratos de alecrim, chá verde e erva-mate já foram comprovados, embora ainda não tenham sido utilizados juntos como aditivos para embalagens a base de amido.

A utilização desses aditivos na produção de um filme que além de biodegradável pode também ter ação antioxidante, antimicrobiana e características melhoradas, poderá viabilizar a utilização industrial desta classe de embalagens que, além de serem biodegradáveis e advindas de fontes renováveis, também são de baixo custo.

Embalagens ativas biodegradáveis de amido de pinhão e de mandioca, poli adipato co-tereftalato de butileno (PBAT), glicerol (plastificante) e extratos de alecrim, chá verde e/ou erva-mate (antioxidantes e antimicrobianos) foram produzidas por extrusão sopro em balão.

Na primeira parte deste trabalho, apresenta-se uma revisão da literatura sobre: embalagens ativas biodegradáveis de amido; amido de mandioca e pinhão, mistura de amido com polímeros sintéticos biodegradáveis, plastificantes e extratos de alecrim, chá verde e erva-mate; processo de extrusão para produção de filmes; propriedades de barreira, mecânicas, ópticas e térmicas dos filmes e manteiga orgânica.

Na segunda parte deste trabalho, embalagens biodegradáveis ativas de amido de pinhão e de mandioca, PBAT e extratos de alecrim, chá verde e erva-mate nas concentrações de 0,5 – 0,75 – 1,0% foram produzidas por extrusão e as propriedades mecânicas destas foram avaliadas em contato com a manteiga orgânica durante 60 dias a 5 °C. As temperaturas de degradação máxima (por DTG), temperatura de mudança de fase (por DSC), superfície (por MEV) e espessura dos filmes biodegradáveis foram avaliadas. Modelos de regressão que predizem o comportamento dos filmes com os dados obtidos das determinações reológicas e as respectivas superfícies de resposta foram gerados.

Na terceira parte deste trabalho, a eficiência como embalagem com ação antioxidante foi avaliada pelos valores de índice de peróxido da manteiga orgânica, degradação da cor, teores de fenóis totais e DPPH dos filmes durante a estocagem. A eficiência com ação antimicrobiana foi avaliada pelo teste de halo de inibição para *S. aureus*, *B. cereus* e *E. coli*.

A contribuição deste trabalho foi obter um filme biodegradável com estabilidade dos aditivos naturais na matriz polimérica permitindo a estocagem dessa embalagem ativa para uso posterior, possibilitando a produção em escala industrial e demonstrando que embalagens ativas biodegradáveis incorporadas com antioxidantes e antimicrobianos podem contribuir para a conservação de alimentos. Além disso os extratos de alecrim, chá verde e erva-mate ainda não tinham sido utilizados juntos como aditivos para embalagens a base de amido. O trabalho gerou informação e conhecimento visando agregar valor à agroindústria brasileira de amidos e de produtores de manteiga, para atender a demanda por qualidade em um mercado cada vez mais competitivo.

OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar embalagem ativa biodegradável produzida por extrusão contendo amido de pinhão e mandioca, poliéster biodegradável, plastificante e extratos vegetais com ação antioxidante e antimicrobiana para ser utilizada na embalagem de manteiga orgânica visando o aumento da vida de prateleira do produto.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um filme ativo obtido por extrusão de amido de mandioca e amido de pinhão acrescidos de poliéster biodegradável, PBAT (poli adipato co-tereftalato de butileno), plastificante (glicerol) e extratos de alecrim, chá verde e erva-mate, com ação antioxidante e antimicrobiana;
- Avaliar o efeito da incorporação dos extratos de alecrim, chá verde e erva-mate na matriz biodegradável de amido de mandioca e pinhão quanto às características microscópicas e as propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água), mecânicas, ópticas e térmicas dos filmes;
- Analisar as características reológicas de filmes biodegradáveis com extratos vegetais após armazenamento refrigerado;
- Comparar as propriedades de barreira, mecânicas e ópticas das embalagens biodegradáveis de manteiga orgânica antes e após o armazenamento por 60 dias a 5 °C;
- Realizar o teste de estabilidade (vida de prateleira) a fim de avaliar o comportamento da manteiga orgânica em relação aos efeitos da oxidação lipídica (índice de peróxidos - IP);
- Analisar a migração dos compostos antioxidantes dos extratos de alecrim, chá verde e erva-mate (degradação de cor, fenóis totais - FT e 1,1-diphenil-2-picrilhidrazil - DPPH) da embalagem biodegradável para a manteiga orgânica, ao longo do armazenamento;
- Avaliar a ação antimicrobiana para *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Bacillus cereus* das embalagens desenvolvidas em relação a inibição do desenvolvimento microbiano de filmes.

REVISÃO DE LITERATURA

1. EMBALAGENS

1.1 EMBALAGENS ATIVAS

Tradicionalmente, os materiais de embalagens têm sido selecionados no sentido de ter mínima interação com o alimento que acondicionam, constituindo assim barreiras inertes. Entretanto, nas últimas décadas, diversos sistemas de embalagem têm sido desenvolvidos com o objetivo de interagir com o alimento, são as embalagens ativas.

As embalagens ativas, são planejadas para corrigir deficiências das embalagens passivas (LABUZA e BREENE, 1989). Rooney (1995) define embalagem ativa como aquela que exerce algum outro papel na preservação de alimentos que não o de promover uma barreira inerte à influências externas. Segundo Pascall et al. (1995), uma embalagem ativa é aquela que, além de proteger, interage com o produto e, em alguns casos, responde realmente a mudanças.

No sentido convencional, uma embalagem aumenta a segurança do alimento de acordo com os seguintes mecanismos: barreiras a contaminações (microbiológicas e químicas) e prevenção de migração de seus próprios componentes para o alimento. Já os sistemas de embalagem ativa devem acumular funções adicionais, entre as quais podem ser destacadas: (a) absorção de compostos que favorecem a deterioração, (b) liberação de compostos que aumentam a vida-de-prateleira, e (c) monitoramento da vida-de-prateleira (HOTCHKISS, 1995).

Dentre os diversos tipos de embalagens ativas, de atmosfera modificada, contendo absorvedor de O₂, umidade e odores, incorporadas com enzimas contendo sistemas de monitoramento de abuso de temperatura, tem-se a embalagem com liberação de aditivos. Vários aditivos químicos podem ser liberados a partir de uma embalagem, a fim de aumentar a vida-de-prateleira do produto. A maior parte dos compostos assim liberados são os conservantes (antimicrobianos). Tais compostos, capazes de prevenir o crescimento de microrganismos deterioradores e patogênicos, podem ser liberados controladamente sobre a superfície de um alimento, através da difusão e

ebulição a partir do filme ou através de reação química ou enzimática (LABUZA e BREENE, 1989).

Além dos conservantes, outros agentes têm sido incorporados às embalagens, para prolongar a vida-de-prateleira dos alimentos, por exemplo, antioxidantes (LABUZA e BREENE, 1989).

A liberação de aditivos por embalagens ativas aumenta a segurança do consumidor, já que esses compostos, ao invés de serem diretamente adicionados ao alimento, são liberados controladamente. Com isso, estão presentes em menores quantidades, e apenas onde sua presença é requerida, a saber, na superfície do produto, onde a maior parte das reações de deterioração ocorre (PASCALL et al., 1995).

As embalagens ativas constituem uma importante ferramenta tecnológica para aumentar a vida-de-prateleira de alimentos acondicionados, em especial no caso dos produtos susceptíveis à oxidação. Com isso, essas embalagens são usadas na manutenção das mais importantes características de um alimento: qualidade e segurança (SMITH et al., 1990). As embalagens com propriedades antioxidantes, existentes no mercado, utilizam os antioxidantes sintéticos e matrizes poliméricas não biodegradáveis em sua formulação (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA; 2010). Devido à crescente demanda do uso de ingredientes naturais, os extratos têm sido uma alternativa para substituir os antioxidantes sintéticos, BHA e BHT, pois possuem a capacidade de melhorar a estabilidade oxidativa dos produtos alimentícios e, em muitos casos, aumentar a vida útil dos mesmos (JARDINI e MANCINI FILHO, 2007).

1.2 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

Como alternativa têm surgido filmes biodegradáveis ativos que podem ser obtidos a partir de fontes renováveis, como amidos. Esses filmes flexíveis podem ser investigados como matriz para incorporação de agentes antioxidantes (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA; 2010).

Os materiais biodegradáveis devem ser caracterizados quanto às propriedades mecânicas, absorção de água (barreiras de vapor de água,

intumescimento), e também ser realizado um estudo de vida de prateleira para avaliar sua influência na conservação de alimentos (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

1.2.1 Polímeros

Os polímeros podem ser classificados quanto ao seu comportamento mecânico em plásticos e elastômeros. Os plásticos são sólidos em temperatura ambiente enquanto que, os elastômeros podem ser alongados até duas ou mais vezes seu comprimento e retornam rapidamente ao seu tamanho original, ao retirar a pressão, sendo conhecidos como borrachas (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

Os materiais plásticos, de acordo com seu comportamento na moldagem, podem ser classificados em termoestáveis e termoplásticos. Os termoestáveis se fundem com o aquecimento e sofrem um processo de cura irreversível, não podendo ser remodelados, como a resina epóxi e a baquelite. Já os termoplásticos se fundem quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão, se solidificam em uma forma definida, sendo que uma nova aplicação de temperatura e pressão provoca uma nova transformação física. Como exemplo pode ser citado o polietileno (PE), poliestireno (PS) e a poliamida (FANG et al, 2001).

Entre os polímeros sintéticos mais utilizados para a produção de embalagens plásticas, pode-se ressaltar o polietileno tereftalato (PET), o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o policloreto de vinila (PVC). Apesar dos benefícios de sua aplicação, os plásticos convencionais são manufaturados a partir de polímeros provenientes do petróleo, portanto são de fonte não renovável e não são biodegradáveis (KIAEIFAR, SAFFARI e KORD; 2011).

1.2.1.1 Polímeros Biodegradáveis

São polímeros naturais ou sintéticos podem ser degradados por microrganismos levando-se em conta o meio em que se encontram. Neste

processo os microorganismos e suas enzimas consomem o polímero como fonte de nutriente, em condições normais de umidade, temperatura e pressão; os polímeros melhores adaptados à biodegradação completa são os naturais, aqueles hidrolisáveis à CO_2 e H_2O , ou à CH_4 e os polímeros sintéticos que possuam estruturas próximas aos naturais (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA; 2010).

Averous e Boquilon (2004) propuseram uma classificação dos polímeros biodegradáveis considerando sua origem biológica e tecnológica, sendo divididos em quatro grandes grupos:

- a) produtos de origem agrícola (biomassa);
- b) produtos de origem microbiana (fermentação);
- c) produtos biotecnológicos;
- d) produtos da indústria petroquímica.

No primeiro grupo (a) a biomassa é composta de materiais derivados de polissacarídeos (amidos, derivados de celulose, pectinas, quitosana, gomas, etc), proteínas de origem animal e vegetal (zeína, proteínas de soro do leite, caseína, glúten, colágeno, gelatina, etc.) e lipídios (ceras).

O segundo grupo (b) inclui polímeros produzidos por via fermentativa sem que seja necessário outro processo de transformação. Neste grupo estão incluídos os polihidroxialcanoatos como o polihidroxibutirato (PHB) e o poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV).

O terceiro grupo (c) de produtos biotecnológicos é formado por aqueles polímeros que envolvem a produção biotecnológica / fermentativa do monômero, entretanto, exigem um processo de síntese ou polimerização convencional. Dentre este grupo se encontra a família dos polilactídeos onde o poli (ácido láctico) (PLA) ganha destaque.

O quarto e último grupo (d) é composto pelos polímeros derivados de petróleo que são provenientes de fontes não renováveis que apresentam biodegradabilidade. A este grupo pertencem as famílias de policaprolactonas (PCL), poliesteramidas (PEA), copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos.

Diversos materiais podem ser elaborados com polímeros biodegradáveis como sacos para lixo orgânico destinado a compostagem, material descartável (copos, pratos, talheres) para restaurantes, embalagens industriais (para

matéria-prima e para produto acabado), suportes para produção de mudas para a agricultura e para produtos de higiene e cosméticos (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA; 2010).

2 FILMES DE AMIDO

A aplicação do amido na preparação de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e filmes (SHIMAZU, MALI e GROSSMANN, 2007).

2.1 AMIDO

O amido constitui o carboidrato de reserva de muitas plantas encontrando-se dentro de estruturas denominadas cloroplastos (folhas) e amiloplastos (órgãos de reserva), ocorrendo na forma de grânulos, cuja forma e tamanho varia de acordo com sua origem. São extraídos do milho, mandioca, batata, arroz e trigo. Quimicamente, o termo amido se aplica a uma mistura de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina, que apresentam estruturas e funcionalidades diferentes. A temperatura de gelatinização e a proporção amilose e amilopectina, no amido, estão associadas à origem do amido (Tabela 1) (DEBIAGI et al., 2013).

Tabela 1 - Teor de amilose e amilopectina em diferentes fontes de amidos

Fonte	Amilose (%)	Amilopectina (%)	T _{Gel} (°C)
Milho	25-27	73-75	68-78
Batata	18-23	77-82	59-68
Trigo	20-24	76-80	49-70
Arroz	15-25	75-85	62-72
Mandioca	16-20	80-84	58-64
Pinhão	26-28	73-75	46-56

Fonte: MORAES et al. (2013).

Segundo Lawton (1996), os filmes dependem da fonte do amido, apresentam diferentes propriedades que são atribuídas ao conteúdo de amilose, que pode variar entre 18 e 30%.

Devido ao caráter hidrofílico, os filmes de amido possuem baixas propriedades de barreira a vapores de água e razoável permeabilidade a gases como CO₂ e O₂. As propriedades mecânicas também são um fator limitante, tendo em vista que quando comparadas a filmes sintéticos, possuem flexibilidade limitada, pois o amido gelatinizado apresenta fortes ligações polares que os tornam quebradiços (LAWTON, 1996).

A estrutura da amilose é formada por unidades de D-glicose, ligadas entre si por ligações α 1-4, e possui massa molar de aproximadamente 10⁴ a 10⁵ g/mol, sendo predominantemente linear. A sequência de ligações tipo α faz com que este polímero assumia formato de uma hélice oca, onde o interior apresenta forte caráter hidrofóbico e a parte externa expõe numerosos grupos hidroxilas (WHISTLER, DANIEL, 1983; COULTATE, 1996).

A amilopectina é um polímero onde as unidades de D-glicose também são ligadas por α 1-4, mas apresenta ramificações laterais ligadas à cadeia principal por α 1-6, com massa molar em torno de 10⁷ a 10⁹ g/mol. A parte linear da molécula de amilopectina também forma uma estrutura helicoidal, estabilizadas por pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, as ramificações ficam expostas na parte externa, formando uma estrutura arborescente (WHISTLER, DANIEL, 1983; COULTATE, 1996; HILL, LEDWARD, MITCHELL, 1998; CORRADINI, et al., 2005).

As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas dos polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes. Isto ocorre quando o amido é submetido ao aquecimento em solução aquosa, onde as pontes de hidrogênio da região amorfa são rompidas, provocando destruição da ordem molecular e mudanças irreversíveis nas suas propriedades como a cristalização (SHIMAZU et al., 2007).

As regiões cristalinas, separadas por uma região amorfa, podem desviar a luz polarizada incidente sobre o grânulo, fenômeno este conhecido como birrefringência. As áreas cristalinas do amido são mais densas, formadas pela região linear da amilopectina. Estas áreas, são mais compactas e contribuem com a manutenção da estrutura do grânulo, controlam seu comportamento na água e tornam o grânulo com maior resistência ao ataque enzimático e químico (MA; YU, 2004).

De acordo com Biliaderis (1991), a fase gel ou região amorfa em contraste com a cristalina é menos densa, no entanto, é mais susceptível às modificações químicas e enzimáticas e absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização. A difusão de pequenas moléculas no interior do grânulo, a expansão e a hidratação são propriedades também associadas com a região amorfa.

Os grânulos de amido nativo são estruturas semicristalinas, pois a cristalinidade pode variar entre 15 e 45% (MA; YU, 2004). As estruturas cristalinas encontradas em grânulos de amido podem ser denominadas como (ZOBEL, 1988): “A”, quando apresentam regiões cristalinas mais densas, encontradas em amidos provenientes de cereais;

“B”, quando no grânulo há predominância de cadeias longas de amilopectina e maior conteúdo de água, sendo característico de amido de tubérculos, frutas, milho com alto teor de amilose e amidos retrogradados; e

“C”, são estruturas características em amido de leguminosas.

2.1.1 Amido de Mandioca

Segundo o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA) a maioria das indústrias de amido de mandioca localiza-se no Estado do Paraná, com 40 unidades instaladas, o que equivale a 57% do parque nacional. Na sequência estão os estados do Mato Grosso do Sul, São Paulo, Santa Catarina e nos últimos anos surgem a Bahia e o Pará. Este levantamento indica que a capacidade nacional instalada para processamento da mandioca era de 18.215 toneladas por dia, no ano de 2014 (GROXKO, 2016).

A região de Paranavaí, concentra a maior capacidade de processamento

com 6.385 toneladas dia de raiz; seguida da região de Marechal Cândido Rondon e da região de Araruna. Estas três regiões paranaenses somam 11.815 toneladas/dia e concentram 65% de um total de 18.220 toneladas instaladas no país (GROXKO, 2016).

No Brasil, a estimativa da produção de mandioca, em 2016, pode alcançar 23,7 milhões de toneladas, representando um aumento de 4,4% frente a 2015 (22,7 milhões de toneladas). O aumento na estimativa da produção em 2016 se deve ao aumento do plantio em alguns estados da Região Norte, em função de que, as lavouras de mandioca demandam menores investimentos que outras espécies agrícolas econômicas e de um clima melhor em 2016 na Região Nordeste, o que também deve incrementar o rendimento médio das lavouras (IBGE, 2016).

A produção brasileira de amido de mandioca registrou crescimento de 17% em 2015, para cerca de 750 mil toneladas, a maior dos últimos 25 anos. O levantamento é do CEPEA, em parceria com a Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca (Abam). Entre 2014 e 2015, a quantidade de mandioca processada cresceu 9,6%, totalizando 2,55 milhões de toneladas (CEPEA, 2016).

No Paraná, a produção de amido de mandioca cresceu 15,5% entre 2014 e 2015, alcançando 520,07 mil toneladas (68,8% do total do Brasil). O noroeste do Estado manteve a posição de principal produtor no ano, com 40,6% do total nacional. O crescimento mais expressivo foi observado em Mato Grosso do Sul (38,8%), onde 184,94 mil toneladas de amido foram produzidas em 2015, representando 24,5% do total nacional. Segundo dados do CEPEA, o consumo de amido no Brasil foi inferior ao total produzido (CEPEA, 2016).

O amido de mandioca, o qual é apreciado por sua claridade, baixa temperatura de gelatinização e boa estabilidade do gel, vem sendo bastante estudado por pesquisadores brasileiros para a produção de embalagens biodegradáveis, se mostrando muito promissor para este fim (ALVES et al., 2007; MALI et al., 2004; SHIMAZU et al., 2007).

2.1.2 Amido de Pinhão

O pinhão é a semente da *Araucaria angustifolia*, conhecida popularmente por pinheiro-do-Paraná ou simplesmente como Araucária, sendo a única espécie do gênero existente no Brasil de forma natural, com a produção desta semente (SHIMIZU; OLIVEIRA, 1981).

A Araucária é uma gimnosperma da família *Araucariáceas* originária da América do Sul. No Brasil, ela está difundida nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Rio de Janeiro e, principalmente, nos estados da região Sul (Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul) (DA COSTA et al., 2013).

O fruto da araucária é conhecido como pinha, e contém de 10 a 150 pinhões (Figura 1). Estes apresentam coloração marrom que varia do claro ao escuro (dependendo do estágio de maturação) brilhante e possuem aproximadamente seis centímetros de comprimento, dois centímetros de largura e forma característica, sua produção ocorre no início do inverno em florestas nativas, que servem de alimento para aves, animais silvestres e homens (DA COSTA et al., 2013).



Figura 1 - Pinha, brácteas e pinhões provenientes da *Araucaria angustifolia*.
Fonte: STAHL et al. (2007).

O pinhão apresenta, aproximadamente 34% de casca, dos 66% da semente: 36% de amido, 5% de fibra, 3% de proteínas, 1% de lipídios e 2,4% de açúcares solúveis na matéria crua, além de ser fonte de cobre e magnésio (CORDENUNSI et al., 2004). Stahl et al. (2007) encontrou valores de 71,5% de

carboidratos, 8,5% de proteínas e 1% de lipídios. As características químicas dependem das fontes utilizadas, do estágio de maturação, do ano da colheita e do método de extração utilizado (STAHL et al., 2007). A gelatinização do amido de pinhão ocorre aos 47,64°C (THYS, 2010).

Na Tabela 2, são apresentados os valores da composição química do pinhão, observados por Wosiacki e Cereda (1985), comparando os valores de composição da semente, do endosperma (semente descascada e desgerminada) e do amido por eles extraído.

Tabela 2 - Composição média do pinhão inteiro, endosperma e amido após extração e secagem

	Semente	Endosperma	Amido
Umidade (%)	25,00	38,10	12,00
Proteína (%)	3,25	5,00	0,07
Extrato Etéreo (%)	1,17	1,80	0,88
Amido (%)	21,87	33,33	86,80

Fonte: WOSIACKI E CEREDA (1985).

Na literatura, são encontradas porcentagens de amilose que variam de 22,3 a 29,6% para o amido de pinhão (WOSIACKI ; CEREDA, 1985; CORDENUNSI et al., 2004; BELLO-PÉREZ et al., 2006; STAHL et al., 2007; DA COSTA et al., 2013), que implica em importante papel nas suas propriedades físico-químicas e funcionais (Tabela 3).

Tabela 3 - Composição química (g/100g em base seca) de amido nativo de pinhão.

Amido de pinhão nativo	
Amilose (%)	26,40 ± 0,44
Amilopectina (%)	73,60 ± 0,12
Cinzas (%)	0,33 ± 0,03
Fibras (%)	2,89 ± 0,46
Lipídios (%)	0,50 ± 0,01
Proteínas (%)	0,54 ± 0,04

Fonte: DA COSTA et al. (2013).

Como o amido é formado no interior das células vegetais, ele pode estar associado a outros componentes, como lipídios, proteínas e minerais, e estes componentes podem alterar as principais características do amido, quando em excesso (RAEKER et al., 1998).

A quantidade destes componentes no amido está relacionada com características inerentes da planta de origem e com os métodos de extração e purificação utilizados, implicando diretamente na qualidade do amido. Segundo Franco et al. (2001), menores teores de lipídios, proteínas e minerais refletem maior eficiência de extração e purificação.

Os componentes minoritários do amido que mais influenciam suas propriedades são os lipídios e o fósforo. Os lipídios influem diretamente na gelatinização do amido, alterando o comportamento reológico de pastas pela inibição da cristalização das moléculas, reduzindo assim a retrogradação (WANG; WHITE, 1994). A formação de complexos amilose-lipídios reduz o intumescimento e a lixiviação da amilose. A movimentação da água dentro do grânulo é inibida pela presença de lipídios de superfície (RAEKER et al., 1998).

A presença de altos teores de fósforo na molécula de amido ocasiona uma redução na retrogradação, pelo fato do fósforo estar na forma de fosfolipídios ou na forma de mono-ésteres, que provocam a repulsão física das moléculas livres de amilose (CEREDA; VILPOUX; DEMIATE, 2003).

3 MISTURAS DE AMIDO E POLÍMEROS SINTÉTICOS

A produção de diferentes combinações compostas da mistura de dois ou mais polímeros diferentes, tem como objetivo melhorar as propriedades mecânicas, de barreira aos gases, ao vapor de água e ainda obter produtos com características diferenciadas. Do ponto de vista microscópico as misturas podem ser homogêneas ou heterogêneas, entretanto, se apresentarem heterogeneidade macroscópica, é considerado incompatível. As misturas podem ser sistemas miscíveis quando apresentam interações favoráveis entre os segmentos das cadeias, sem a ocorrência de separação de fases, ou, imiscíveis e compatíveis quando apresentam boa processabilidade e propriedades mecânicas desejáveis, sem apresentar interações específicas (MATZINOS et al., 2002; MANRICH, 2005). Na maioria dos casos quando se faz uma mistura de polímeros o produto resultante apresenta duas fases. A fase contínua é formada pelo componente presente em maior quantidade e a fase dispersa pelo componente presente em menor quantidade.

O desenvolvimento de misturas a base de amido é de grande interesse, pois este polímero é biodegradável, de fonte renovável e de baixo custo, mas os filmes produzidos apenas com amido são higroscópicos e não apresentam boas propriedades mecânicas. No intuito de minimizar estas desvantagens o amido termoplástico (ATp), o qual quando sujeito à ação de calor, facilmente se deforma podendo ser remodelado e novamente solidificado mantendo a sua nova estrutura, pode ser acrescido aos polímeros sintéticos para que sua utilização em embalagens possa ser viabilizada (VILLAR et al., 1995; MATZINOS et al., 2002; ROSA et al., 2004; PARRA et al., 2004; LU et al., 2005; MARSH, BUGUSU, 2008; KIJCHAVENGKUL et al., 2008; REIS, 2008). E ao misturar o amido termoplástico com poliésteres biodegradáveis estes tendem a melhorar as propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento) e diminuir a sensibilidade a água dos ATp.

Petersen (2001) avaliou as propriedades mecânicas dos filmes de amido de milho e trigo misturados com policaprolactona (PCL) e comparou com os filmes de ácido polilático (PLA), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD). Os filmes foram obtidos por extrusão e as misturas de amido e PCL apresentaram boas propriedades mecânicas de tração, com menor alongamento e maior força de tração quando comparados com os demais.

Pauli (2011) avaliando filmes de misturas de amido termoplástico e PBSA, verificou que não houve alterações importantes nas ligações químicas e nas transições térmicas dos filmes, indicando que não houve formação de complexos ATp-PBSA. Entretanto, a partir de misturas com até 70% de ATp foi possível obter filmes tubulares por extrusão, o que indica que o material apresenta processabilidade, possibilitando aplicação em escala industrial.

Manrich (2005); Marsh e Bugusu (2008) avaliaram a produção de misturas de PBAT (poli adipato co-tereftalato de butileno) com ATp de mandioca na proporção de 50 até 90%, e verificou que os filmes apresentaram boa processabilidade por extrusão-sopro em balão, e que as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água são compatíveis para aplicações onde não haja necessidade de filmes de alta performance.

3.1 POLIÉSTER BIODEGRADÁVEL (POLI ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO – PBAT)

Existem numerosos materiais poliméricos biodegradáveis derivados da síntese clássica na indústria petroquímica. Entre eles estão o PBAT, um poliéster aromático-alifático biodegradável de nome comercial Ecoflex®, o qual degrada em poucas semanas com enzimas de ocorrência natural e tem sua utilização viabilizada pelo processo da extrusão, formando filmes biodegradáveis com elevada resistência mecânica (GU, et al., 2008). O PBAT melhora as propriedades mecânicas, térmicas e resistência às condições ambientais, ou seja, faz manutenção da biodegradabilidade com incremento das propriedades do filme (REN, et al., 2009). Sua estrutura molecular está representada na Figura 2.

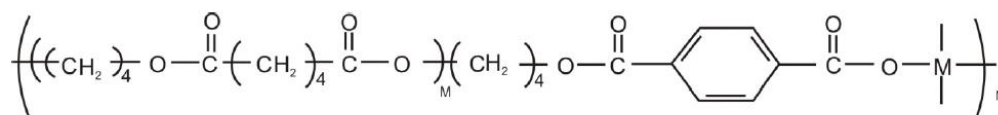


Figura 2- Estrutura molecular da unidade monomérica do PBAT.
FONTE: GU, et al., 2008.

4. ADITIVOS UTILIZADOS NA MATRIZ POLIMÉRICA

A introdução de aditivos à matriz polimérica tem o intuito de melhorar determinadas características dos filmes produzidos, pelo seu potencial em modificar propriedades físicas e/ou mecânicas, gerando também a possibilidade de produção de embalagens ativas, com adição de agentes ativos.

4.1 PLASTIFICANTES

Os plastificantes mais empregados na produção de filmes a base de polissacarídeos são os polióis, tais como o glicerol e o sorbitol, que possuem boa interação com o polímero devido a sua estrutura e seu caráter hidrofílico. O aumento do teor de plastificantes pode levar ao aumento, também, da

permeabilidade aos gases de filmes hidrofílicos, pois diminui a densidade entre as suas moléculas, facilitando a difusão dos gases através do material (BANGYEKAN, AHT-ONG, SRIKULKIT, 2006).

Os plastificantes podem aumentar a mobilidade das cadeias moleculares que formam o polímero diminuindo a temperatura de transição vítrea (T_g) e a velocidade de recristalização dos filmes de amido (MA; YU, 2004). Segundo Mali et al., (2006), a presença de moléculas de plastificante dificulta o alinhamento das cadeias do polímero e estabelecem um impedimento estérico que limita a recristalização nos filmes plastificados, permitindo, a produção de filmes mais estáveis ao longo do armazenamento.

A água é um excelente plastificante. Esse efeito é exercido pela umidade presente no amido, em torno de 13%, e não deve ser desprezado durante a fabricação dos filmes. Após a formação dos filmes, o aumento no teor de umidade do ambiente exerce efeito negativo nas propriedades mecânicas tornando-os muito flexíveis e diminuindo sua resistência.

O teor e o tipo de plastificante é um parâmetro bastante discutido, e deve ser definido de modo que os filmes sejam flexíveis e estáveis (PARTANEN, 2004; PARRA et al., 2004; MALI et al., 2005; BANGYEKAN, AHT-ONG, SRIKULKIT, 2006; CHANG, KARIM, SEOW, 2006; MA et al., 2006; MÜLLER, YAMASHITA, LAURINDO, 2009).

Parra et al. (2004) avaliaram os efeitos da adição de misturas de glicerol e polietilenoglicol como plastificantes, e glutaraldeído como agente ligante (atua favorecendo a formação de ligações cruzadas na molécula de amido), em filmes de amido de mandioca produzidos por *casting*. Foram utilizadas concentrações de 1 a 3 g de glicerol, 0,1 a 1 g de glutaraldeído, e 0,1 a 0,3 g de polietilenoglicol, na solução filmogênica (1 g de amido de mandioca em 100 mL de água). Os maiores valores para resistência à tração foram obtidos com os filmes com 1 g de glicerol; nesta concentração o aumento na adição de glutaraldeído ou polietilenoglicol ocasionou aumento nos valores desta variável. A porcentagem de alongamento aumentou drasticamente com a adição de polietilenoglicol. No entanto, concentrações acima de 1 g de glicerol reduziram bastante a resistência à tração e aumentou muito a elongação.

O efeito do tipo e do teor de plastificante em filmes de amido de mandioca produzidos por *casting* (3 g de amido/ 100 g solução filmogênica) foi

avaliado por Mali et al. (2005). Foram utilizados glicerol, sorbitol e a mistura de 1:1 destes, nas proporções de 0, 20 e 40 g/100 g de amido. Estes autores observaram que entre os filmes com plastificante, os que continham glicerol apresentaram valores menores para resistência máxima à tração e Módulo de Young. Isso ocorreu porque o glicerol apresenta menor peso molecular que o sorbitol, e como foram adicionadas massas iguais destes plastificantes, o número de moles de glicerol presente era maior fazendo com este que exercesse maior efeito plastificante.

Bangyekan, Aht-Ong, Srikulkit (2006) mostraram que o aumento no teor de glicerol em filmes de mandioca (dispersão de 6% de amido, m/v) reduziu a resistência máxima à tração. Os filmes contendo 2, 3, 4, 5 e 6% (m/v) apresentaram tensão na ruptura de 4,3; 2,2; 1,0; 0,54 e 0,36 MPa, respectivamente. Estes autores observaram também um efeito negativo na elongação com aumento no teor de glicerol, mas não significa que os filmes ficaram mais quebradiços, ao contrário eles ficaram muito flexíveis e frágeis.

Segundo Chang, Karim, Seow (2006) é importante avaliar também o efeito anti-plastificante do glicerol, pois em seus estudos somente quando se adicionava pequenas quantidades de glicerol (2,5%) em filmes armazenados sob baixa umidade relativa ($UR \leq 22\%$), este composto atuava como anti-plastificante.

Os efeitos da umidade e do glicerol em filmes de mandioca foram estudados por Chang, Karim, Seow (2006), estes autores afirmaram que a presença de ambos diminuíram a temperatura de transição vítrea, efeito esse bastante evidenciado por outros autores, entre eles Parra et al. (2004), Mali et al. (2005) e Bangyekan, Aht-Ong, Srikulkit (2006).

Os efeitos da estocagem controlada (64% de umidade relativa à 20°C) sobre as propriedades mecânicas dos filmes de milho, mandioca e cará, foram avaliados por Mali et al. (2006). Entre os filmes estudados, o de mandioca foi o mais frágil e flexível, em todas as concentrações de glicerol, e com aumento na concentração deste plastificante foi o filme que apresentou maior decréscimo na resistência máxima à tração e no módulo de Young, e o maior aumento na porcentagem de alongamento na ruptura. Segundo os autores, isto ocorreu porque esta fonte de amido era o que apresentava menor teor de amilose.

De acordo com Rindlav-Westing et al. (1998) a molécula de amilopectina é mais sensível à plastificação pelo glicerol do que a amilose.

A fonte de amido envolvido, a umidade, pressão, temperatura, tipo e quantidade de plastificante são fatores que influenciam significativamente o processo de conversão do amido em termoplástico. Amidos termoplásticos com diferentes propriedades podem ser preparados pela alteração de um desses fatores.

4.2 FONTES NATURAIS DE COMPOSTOS ATIVOS

Com a busca de se produzir plásticos biodegradáveis, vieram também inovações de se produzir embalagens ativas como forma de preservar a qualidade e segurança dos alimentos. Essa ideia tem como base o princípio de interação embalagem-produto, com necessidade de cada alimento (BRAGA e PERES, 2010).

Ferreira et al. (2009) estudaram a inibição do crescimento de micro-organismos em determinados filmes biodegradáveis através de óleos essenciais de banana e canela. Estes mesmos autores concluíram que, estes compostos foram capazes de prevenir o crescimento de microrganismos de deterioração e patogênicos, como também conferiram aos filmes odor, cor acentuada e maior espessura. Contudo, a resistência ao rasgamento diminuiu à medida que aumentou as concentrações dos óleos essenciais.

Com a incorporação de diversos agentes ativos, são encontradas também pesquisas referentes à aplicação de biosensores, polímeros condutores, propriedades com efeitos antimicrobianos, antioxidantes, aromatizantes, pigmentos, vitaminas, dentre outros (FERREIRA et al., 2009).

Tradicionalmente, os chás (LIN et al., 2008), vinhos (MAMEDE e PASTORE, 2004), legumes (CHARANJIT e HARISH, 2002), condimentos (MARIUTTI e BRAGAGNOLO, 2007), frutas (LIMA et al., 2002; JARDINI e MANCINI FILHO, 2007) e especiarias (GUERRA e LAJOLO, 2005) são fontes de antioxidantes naturais. Os extratos de espécies como alecrim e salsa são explorados comercialmente (SCHULER, 1990; CUVELIER, RICHARD,

BERSET, 1996). Segundo Fang e Wada (1993), o extrato de alecrim retardou a perda de α -tocoferol em óleo extraído de sardinha e armazenado a 30°C.

4.2.1 Alecrim

No número crescente de pesquisas que têm sido realizadas visando a utilização de antioxidantes naturais, muitas especiarias têm sido estudadas e tem-se observado que o alecrim possui forte atividade antioxidante. Vários compostos fenólicos têm sido isolados do alecrim (carnosol, rosmanol, rosmaridifenol e rosmariquinona) (ALMEIDA-DÓRIA E REGITANO-D'ARCE, 2000).

Wu et al. (1982) confirmaram a eficiência antioxidante do extrato metanólico de alecrim (0,02%) em banha armazenada no escuro por 6, 14, 21, 28 e 36 dias, através da determinação do índice de peróxido. A eficiência do extrato de alecrim foi comparável ao BHT e superior ao BHA nas mesmas concentrações.

Em estudo realizado por Almeida-Dória e Regitano-D'Arce (2000), sobre a ação antioxidante de extratos etanólicos de alecrim e orégano, em óleo de soja submetidos à termoxidação, foram realizados ensaios para verificação de atividade antioxidante de extratos etanólicos dessas especiarias comparados com os antioxidantes sintéticos TBHQ e BHA + BHT. Verificou-se que os compostos empregados retardaram a oxidação do óleo, entretanto, os extratos naturais não atingiram a eficiência do TBHQ, mas foram tão efetivos quanto a mistura BHA + BHT. Gordon e Kourimská (1995) observaram que o extrato de alecrim promoveu ação protetora contra formação de dímeros e degradação de tocoferóis em óleo de canola usado na fritura de batata. Estudando o efeito de vários antioxidantes, incluindo o extrato de alecrim, sobre a estabilidade do óleo de amendoim, Chu e Hsu (1999) observaram que o extrato de alecrim aumentou significativamente a estabilidade do óleo quando comparado com um controle.

Para gordura animal, o ácido cafeico e o extrato metanólico de alecrim foram os antioxidantes mais adequados, apresentando efeito superior ao BHT e BHA, respectivamente.

Os extratos de alecrim comumente comercializados são extraídos a partir das folhas de *Rosmarinus officinalis*, que contêm como princípio ativo os diterpenos fenólicos, como o ácido carnósico e carnosol, devido a suas eficientes atividades antioxidantes (Figura 3).

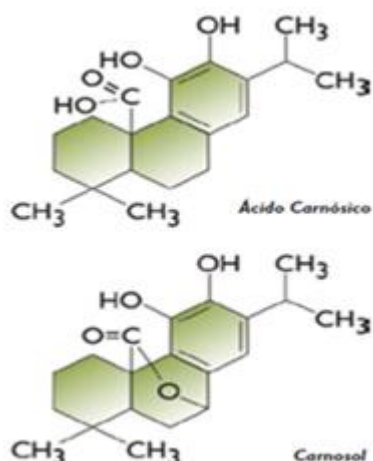


Figura 3- Estrutura química dos princípios ativos do alecrim com características antioxidantes.

Fonte: RÉ; MANCINI, 2012.

4.2.2 Chá Verde

Toit e colaboradores (2001) compararam a atividade antioxidante de frutas, vegetais e chás mensurando seu equivalente em vitamina C e observaram que a atividade antioxidante de duas xícaras de chá verde, na concentração de 120-140 µg/mL de catequinas, equivale à capacidade antioxidante de 400 mg de vitamina C. Cabrera, Gimenez, Lopez (2003) estudaram o chá preto, o chá vermelho e o chá verde para determinar as catequinas, e constatou que dentre os chá estudados o chá verde é o que apresentou maiores quantidades de catequinas. Campanella, Bonanni e Tomassetti (2003) obtiveram em ordem decrescente, o seguinte resultado para atividade antioxidante: chá-verde > chá-preto com limão > chá-preto com pêssgo > chá-preto com leite > chá-preto descafeinado > chá de camomila. A atividade antioxidante foi estudada por Jhoo (2007) verificando sua atividade anticancerígena. Jongberg (2013) e Karre, Lopez, Getty, (2013) confirmaram a

atividade antioxidante do chá verde para produtos compostos por gorduras animais.

Extrato de chá verde derivado das folhas da planta do chá (*Camellia sinensis*) pode ser muito eficiente em sua propriedade antioxidativa. São ricos em compostos polifenólicos, incluindo epicatequina e epigallocatequina, e têm forte propriedade antioxidante devido à capacidade de sequestrar radical livre (Figura 4) (LIN et al., 2008).

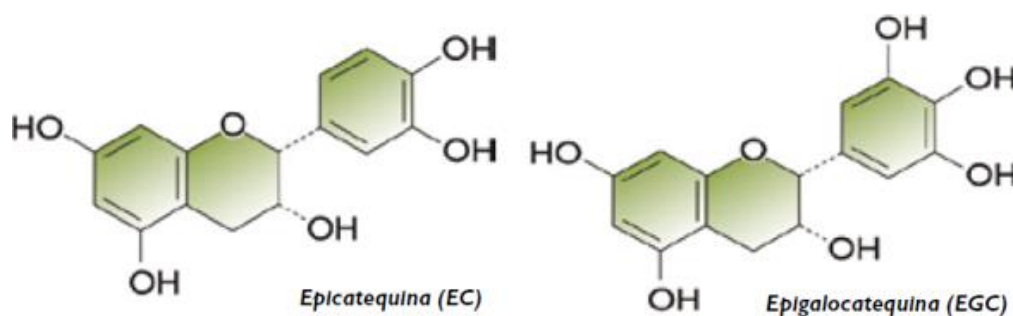


Figura 4 - Estrutura química dos princípios ativos do chá verde com características antioxidantes.

Fonte: LAMARÃO; FIALHO, 2009.

Em produtos lácteos e outros alimentos à base de gorduras, a oxidação lipídica é uma grande preocupação, pois leva à rancidez - o desenvolvimento de sabor não desejável - e a produtos de reações potencialmente tóxicos (KARPINSKA, BOROWSKI, DANOWSKA-OZIEWICZ, 2001).

Algumas das consequências da oxidação são: alterações na textura, cor e sabor; redução do prazo de validade do produto; influência no valor nutricional; perda de vitaminas e ácidos graxos essenciais e riscos à saúde (JHOO, 2007).

Antioxidantes protegem a qualidade do alimento, através da prevenção da deterioração de lipídios. Um antioxidante de uso alimentar deve ser seguro, neutro em coloração, odor e sabor. Deve ainda ser efetivo em baixa concentração, fácil de incorporar, capaz de resistir a processamentos, e estável no produto acabado (KARRE, LOPEZ, GETTY, 2013).

Assim como outros antioxidantes fenólicos, os diterpenos fenólicos, em extratos de alecrim, e catequinas, no chá verde, atuam na oxidação lipídica por doarem, rapidamente, um átomo de hidrogênio para os radicais livres de lipídios. Essa ação interrompe o processo de oxidação (JONGBERG, 2013).

Os testes de estabilidade são empregados no desenvolvimento de fármacos e alimentos, visando obter informações sobre o prazo de validade do produto e garantir que os mesmos mantenham suas características físicas, químicas, microbiológicas, sensoriais e toxicológicas, durante sua vida útil (ANSEL, POPOVICH, ALLEN, 2000; LACHMAN et al., 2001).

4.2.3 Erva-mate

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*) tem importante papel social, econômico e cultural com destaque para os estados do Sul do Brasil, explorada por pequenos produtores e comercializada por indústrias produtoras de erva-mate. É conhecida por conter compostos fenólicos que atuam como antioxidantes, como a rutina e o ácido 5-cafeoilquínico (5-CQA) e propriedade estimulante atribuída ao seu conteúdo de alcalóides metilxantínicos, tais como a cafeína e teobromina (MIRANDA et al., 2008).

Os extratos de *Ilex paraguariensis* são ricos em compostos da família dos ácidos clorogênicos (BASTOS et al, 2007) que também são importantes compostos fenólicos em café, morango, abacaxi, maçã e girassol. Os ácidos clorogênicos (Figura 5) são sequestradores de radicais livres e metal, podendo interferir na absorção da glicose, modular a expressão gênica de enzimas antioxidantes entre outras atividades biológicas (CLIFFORD e SCALBERT, 1999; OLTHOF et al, 2001; JAISWAL et al, 2010).

Os flavonóis quercetina e rutina (Figura 5) presentes nos extratos de erva-mate, que fazem parte da classe dos flavonóides, atuam na proteção contra a injúria celular causada pela oxidação do LDL, inibindo a oxidação da lipoproteína e protegendo as células dos danos citotóxicos causados pelo LDL oxidado (VISIOLI et al., 2000).

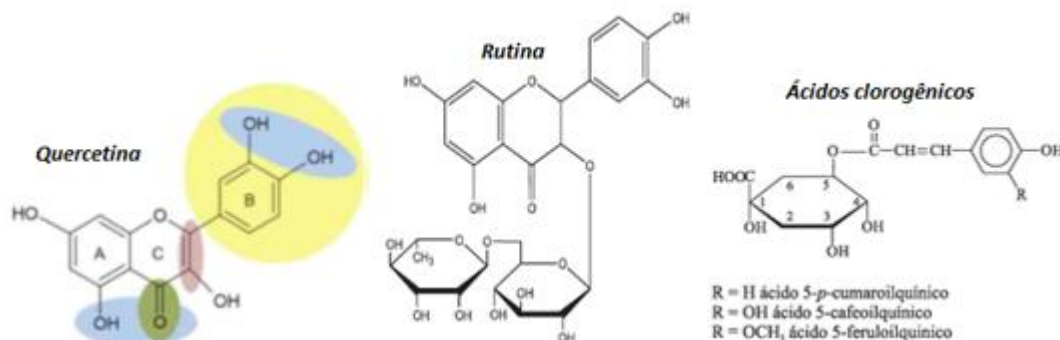


Figura 5 - Estrutura química dos princípios ativos da erva-mate com características antioxidantes.

Fonte: Quercetina: WILLIAMS; SPENCER; RICE-EVANS, 2004. Rutina: OLIVEIRA et al., 2009. Ácidos clorogênicos: TOCI, FARAH e TRUGO, 2006

Em alimentos, os antioxidantes são utilizados com a finalidade de retardar as reações químicas e transformações ocorridas durante o armazenamento, de modo a permitir o consumo por longos períodos de tempo. O uso intencional de antioxidantes nos alimentos é justificado quando estes melhoram a sanidade do produto, são comprovadamente não tóxicos aos níveis consumidos e não apresentam efeito cumulativo (SHAHIDI, 2000).

5. PLANEJAMENTO DE MISTURAS

A otimização é a escolha da melhor alternativa para a formulação de um produto em desenvolvimento. Através de técnicas estatísticas e delineamentos experimentais, que minimizam o número de experimentos, encontram-se os níveis ótimos de cada componente ou então, os ingredientes principais de uma determinada formulação. No planejamento experimental, os ingredientes são as variáveis independentes ou fatores, enquanto que variáveis dependentes são as respostas a serem otimizadas (IOP, SILVA, BELEIA, 1999).

Os planejamentos experimentais para o estudo de misturas apresentam uma diferença importante em relação aos demais planejamentos: a soma das proporções dos diversos componentes de uma mistura é sempre 100% (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

6. PROCESSO DE EXTRUSÃO PARA PRODUÇÃO DE FILMES

A literatura tem reportado a elaboração de filmes de amido pelo processo de *casting* (MALI et al., 2004; PARRA et al., 2004), no entanto, por ser uma técnica onerosa, métodos alternativos como a extrusão, tem sido investigado (WANG; PADUA, 2003).

A extrusão torna-se uma escolha atrativa de processamento devido à rapidez, por requerer menos espaço e um número menor de etapas e por ser um dos métodos mais utilizados na produção dos filmes comerciais (SOTHORNVIT et al., 2007).

A tecnologia de extrusão termoplástica é um processo de tratamento térmico, que por uma combinação de calor, umidade e trabalho mecânico, modifica as matérias-primas, dando-lhes novas formas, estruturas e características funcionais.

A extrusora é um equipamento constituído de um alimentador, um pré-condicionador, uma rosca sem-fim, um cilindro encamisado, uma matriz de saída do material e um sistema de corte (Figura 6).

O alimentador deve ser equipado com um agitador ou rosca, a fim de manter um fluxo contínuo de alimentação e permitir um bom funcionamento, evitando flutuações de temperatura no produto extrudado. A rosca é a parte central e principal do equipamento sendo que sua geometria influencia diretamente no processo.

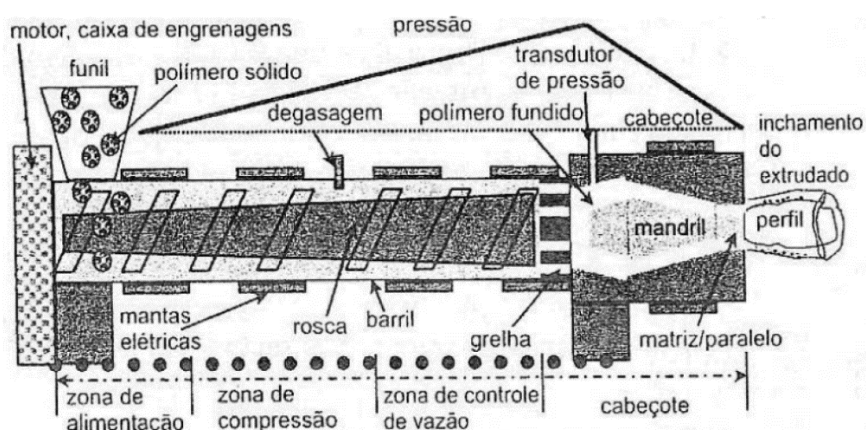


Figura 6 - Esquema de uma extrusora monorosca.

Fonte: MANRICH (2005).

As extrusoras disponíveis comercialmente podem ser de rosca cônica simples, rosca dupla, ou rosca “supercônica”. Equipamentos com rosca dupla, amplamente empregado no preparo e na extrusão de formulações de resinas termoplásticas, atingem o máximo de sua capacidade quando o seu torque é plenamente utilizado. Devido as suas excelentes características de mistura e à sua estrutura flexível, as máquinas extrusoras com duas roscas, que giram com velocidades idênticas, são mais viáveis econômica e tecnicamente no preparo de formulações de biopolímeros termoplásticos (ROSA et al., 2004).

A matriz da extrusora define a configuração geométrica desejada ao polímero fundido, ou seja, uma matriz cilíndrica produz um extrudado de forma tubular, já uma plana produz um extrudado em forma de folha (MATZINOS et al., 2002).

No processo de extrusão, o amido termoplástico é introduzido em um cilindro aquecido, e o material amolecido é forçado por um parafuso rotativo a entrar através de uma abertura em uma matriz, para a obtenção de formas contínuas. A extrusora se comporta como um trocador de calor devido às trocas envolvendo as paredes do cilindro, a rosca e o material (PAULI et al., 2011).

Durante a extrusão o amido granular é progressivamente comprimido, ocorrendo destruição de sua estrutura organizada e cristalina, sendo transformado em um material homogêneo essencialmente amorfo. Trata-se de processo no qual o amido é submetido a temperaturas superiores ao seu ponto de gelatinização, mas com umidade insuficiente para gelatinizar o mesmo (LIU et al., 2009).

De acordo com Alavi, Chen e Rizvi (2002), na extrusão convencional o material amiláceo é aquecido sob pressão, em temperaturas variadas, mas menor que 200 °C e em umidade inferior a 20% (m/m). A fragmentação do amido durante a extrusão depende das condições de operação da extrusora como velocidade do parafuso, temperatura nas diferentes zonas do equipamento, umidade assim como a fonte de amido usado (VILLAR et al., 1995). Em baixas umidades podem coexistir dentro da extrusora pequenas quantidades de amido gelatinizado, grânulos fundidos e fragmentos das ramificações de amilopectina, ocasionando decréscimo no peso molecular.

O processamento do filme tubular apresenta características singulares se comparado à maioria das linhas de extrusão, devido à formação de uma “bolha” de filme. Os filmes soprados são produzidos pela extrusão do biopolímero fundido, na forma de um tubo, através de uma matriz anelar, no centro da qual o ar é injetado, inflando o tubo até este atingir um diâmetro maior. Uma “bolha” então é formada, cujas paredes são estiradas na circunferência (pelo ar injetado) e na vertical, por rolos puxadores, ao mesmo tempo em que são resfriadas, conferindo então ao filme soprado uma orientação biaxial. A Figura 7 demonstra esquematicamente o processo de extrusão de filmes em sistema “*blow*” (GUERRINI et al., 2004).

Os parâmetros mais importantes deste processo são: a razão de sopro (R_1/R_0 , onde R_1 = raio final do filme soprado e R_0 = raio inicial do filme); a razão de estiramento (V/V_0 , onde V = velocidade de puxamento e V_0 = velocidade na saída da matriz); e a linha de névoa. Acima da linha de névoa considera-se que o filme está solidificado, com a sua estrutura cristalina e orientação congelada. Estes dois últimos parâmetros moleculares dependerão das condições do fluxo, ou seja, das propriedades reológicas do filme. Existem três tipos de fluxos durante o sopro: na matriz anelar o fluxo é predominantemente de cisalhamento; entre a saída da matriz e o início da “bolha”, o fluxo é uma mistura de cisalhamento com fluxo elongacional; e até a linha de congelamento, o fluxo é predominantemente elongacional (GUERRINI et al., 2004).

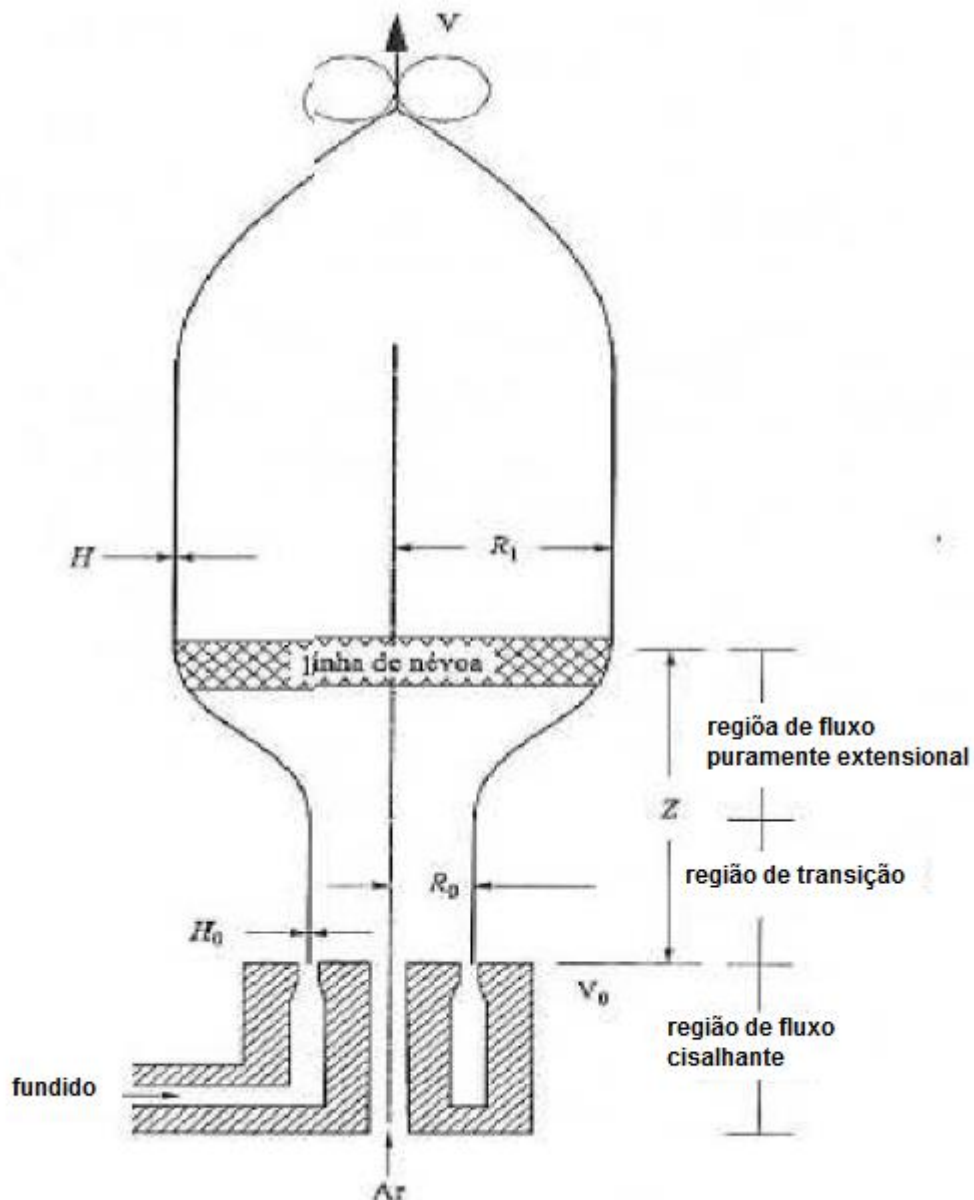


Figura 7 - Processo de extrusão "blow". (H = espessura final do filme; H_0 = espessura do filme na saída da matriz.

Fonte: GUERRINI et al. (2004).

O cabeçote de sopro da matriz, além da extrusora, também é um dos componentes mais importantes para uma produção flexível e de alta qualidade. Sua função é assegurar que um espectro mais amplo possível de materiais possa ser processado em uma matriz, sob altos níveis de produção, e que a "bolha" de filme extrudado seja a mais homogênea possível, em termos de espessura e temperatura. O resfriamento do extrudado ainda é o fator que limita a produção de filmes tubulares e também exerce uma grande influência

na qualidade do produto, podem provocar efeitos adversos não apenas na espessura do filme, mas também em sua transparência e brilho. A utilização de sistemas internos de resfriamento tem contribuído para aumentar a capacidade de produção de filmes em escala industrial, devido ao fato de que ambas as faces da bolha do filme são resfriadas. Com este processo, pode-se obter um resfriamento mais intenso da bolha de filme, evitando o bloqueio do filme em função de uma temperatura excessiva da bolha antes da passagem pelos rolos de achatamento (MATZINOS et al., 2002; ROSA et al., 2004).

Devido à rapidez do processo, redução de espaço e menor número de etapas de produção (SOTHORNVIT et al., 2007) a extrusão tem se tornado o principal método para produção dos filmes biodegradáveis.

7. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

7.1 ESPESSURA

O controle da espessura dos filmes é importante para se avaliar a uniformidade desses materiais, a repetibilidade da medida de suas propriedades e a validade das comparações entre filmes (PAULI et al., 2011).

Quanto mais elevados os teores de amido e de glicerol maior é a espessura dos filmes. O plastificante, por atuar interrompendo a formação de dupla hélice de amilose com fragmentos da amilopectina, reduz assim a interação entre as moléculas de amilose e amilopectina. A redução das associações diretas diminui a retração do gel e aumenta a espessura dos filmes (CHOI; HAN, 2001).

7.2 PROPRIEDADES DE BARREIRA

As propriedades de barreira descrevem a capacidade de um filme efetuar ou inibir trocas entre o produto e o ambiente. O transporte de gases e vapor (vapor de água, oxigênio e gás carbônico), em condições definidas de temperatura, umidade relativa, espessura e diferença de pressão parcial envolvem as etapas de: sorção na superfície da embalagem, solubilização do

permeante, difusão ou movimentação das moléculas através do material ocasionado pela ação de um gradiente, dessorção e ebulição na outra face (SARANTÓPOULOS et al., 2002; LAROTONDA et al., 2005) (Figura 8).

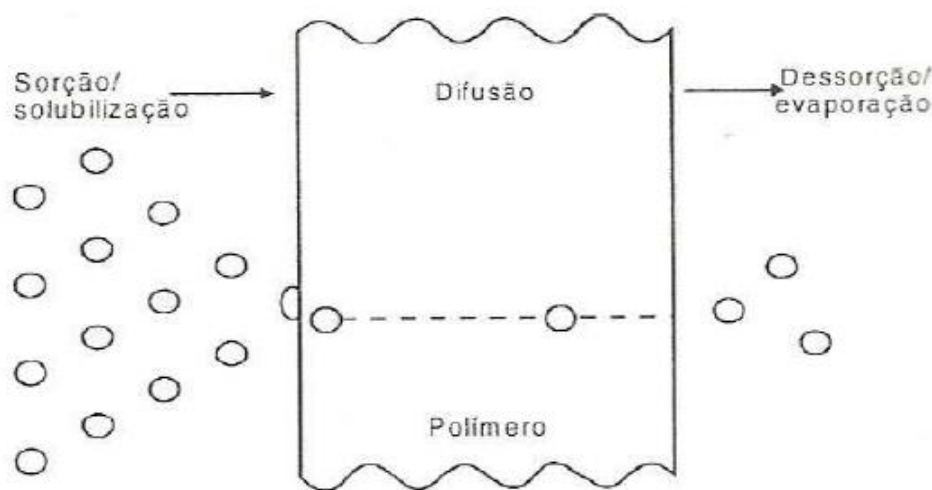


Figura 8 - Esquema da permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos.
Fonte: SARANTÓPOULOS et al. (2002).

7.2.1 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) é considerada uma das propriedades de barreira de materiais, o seu conhecimento é importante para a escolha da aplicação dos filmes em embalagens, porém não é uma propriedade restritiva. Muitos produtos necessitam de embalagens que proporcionem uma barreira efetiva contra permeação de vapor de água a fim de evitar ganho ou perda de umidade.

Segundo a lei de difusão de Fick e a lei de sorção de Henry, a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) deve variar com o inverso da espessura do filme e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) deve ser constante (MARTIN-POLO et al., 1992).

Vários autores estudaram o efeito dos plastificantes sobre a PVA de filmes como Bertuzzi, Armada, Gottifredi (2007); Mali et al. (2004), Gontard, Guilbert Cuq (1992) observaram aumento da PVA com o incremento do teor de glicerol. Em filmes hidrofílicos, a umidade relativa (UR) e a temperatura ambiente influenciam fortemente as propriedades de barreira. Ao aumentar a UR, produz-se um inchamento excessivo da matriz polimérica, que leva a um incremento na difusão das moléculas de água e, conseqüentemente, diminuem

as propriedades de barreira destes materiais de acordo com Biquet; Labuza (1988).

Em filmes de polímeros convencionais, que são hidrofóbicos, isso não acontece. Olivato et al. (2012); Pauli (2011); Müller, Yamashita e Laurindo (2009) e Stagner et al. (2012) que trabalharam com filmes à base de polímeros naturais biodegradáveis, observaram que a permeabilidade ao vapor de água foi influenciada pela mudança nos valores das umidades absolutas, para um mesmo gradiente de umidade relativa. De acordo com Müller, Yamashita e Laurindo (2009), a permeabilidade ao vapor de água envolve os processos de solubilização e difusão do soluto através do filme. Desta forma a determinação dos coeficientes de solubilidade (β) e de difusão efetivo (D_w) pode ser útil para determinar os mecanismos que comandam o transporte de vapor de água destes materiais. Este mesmos pesquisadores, em 2008, propuseram que a PVA devesse ser controlada pelo coeficiente de solubilidade de água (β) do filme e não pela abertura das cadeias poliméricas. Ainda avaliaram a influência do plastificante (glicerol e sorbitol) e da concentração (0,25 a 0,35 g/g de amido seco) sobre os processos de transferência de massa em filmes de amido de mandioca. E concluíram que o aumento da PVA foi acompanhado pelo aumento da concentração do plastificante, do gradiente das umidades absolutas, e do coeficiente de solubilidade de água nos filmes, enquanto o coeficiente de difusão se manteve praticamente constante.

Alves et al. (2007) trabalhou com filmes extrudados com alto teor de amido termoplástico (ATp) de mandioca e PBAT e observou que a PVA e o coeficiente de solubilidade dos filmes contendo ATp aumentava com o incremento da URE (Umidade Relativa de Equilíbrio) dos gradientes de umidade utilizados. Mas o aumento na concentração de ATp, para as condições 0 a 33% e 33 a 64%, não afetou muito os valores de PVA, exceto para os filmes de ATp puro.

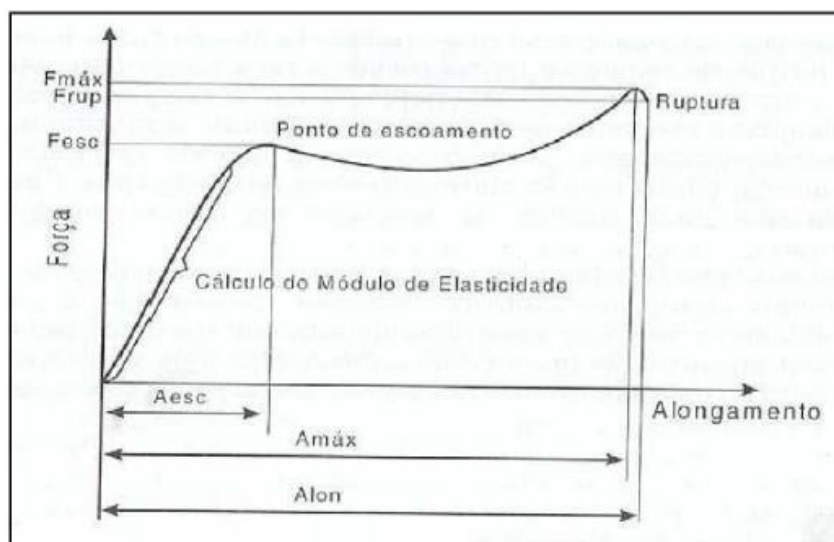
7.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Valores das propriedades mecânicas como resistência à tração, alongação, módulo de Young ou elasticidade tem sido usada para comparar o

desempenho mecânico de diferentes polímeros, assim como para avaliar os efeitos decorrentes da modificação do polímero-base. Os ensaios mecânicos de tração são os mais usados para identificação e caracterização de filmes flexíveis. Os filmes de amido termoplástico (ATp) apresentam propriedades mecânicas que podem ser fortemente influenciadas pelo comportamento microestrutural das regiões de amilose e amilopectina, pelas diferenças na morfologia, propriedades térmicas e pela estrutura do amido. Também podem ser influenciados pelos parâmetros de processamento como temperatura, pressão e composição do ATp, além do conteúdo de plastificante (MYLLÄRINEN et al., 2002).

A adição de plastificantes aumenta a elasticidade destes filmes, devido ao enfraquecimento das interações intermoleculares entre as cadeias do polímero, esta alteração até certo ponto é vantajosa por conferir maior flexibilidade, mas adição crescente deste aditivo causa diminuição na resistência e aumento do poder hidrofílico do filme, podendo limitar sua aplicação (MALI et al., 2005; VEIGA-SANTOS et al., 2005; CHANG, KARIM, SEOW, 2006; MA et al., 2006; ALVES et al., 2007).

O ensaio de determinação das propriedades de tração de um filme flexível envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo de prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação (alongamento) (SARANTÓPOULOS et al., 2002). A Figura 9 apresenta uma curva característica da relação resistência à tração versus deformação de filmes flexíveis.



$F_{máx}$ = Força máxima

$Alon$ = Alongamento de ruptura

$Frup$ = Força na ruptura

$Amáx$ = Alongamento na máxima força

$Fesc$ = Força no ponto de escoamento

$Aesc$ = Alongamento no ponto de escoamento

Figura 9 - Curva característica da relação força de tração versus alongamento.

Fonte: SARANTÓPOULOS et al. (2002).

Em função da resposta à deformação por tração, os materiais podem ser classificados em polímeros rígidos (A), polímeros plásticos (B) e polímeros altamente elásticos (C), como mostra a Figura 10.

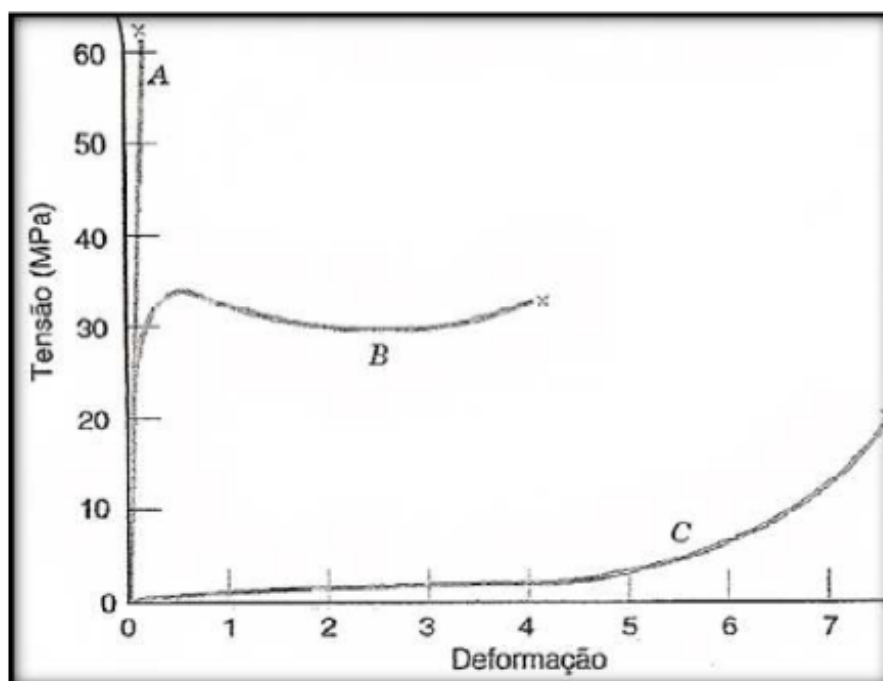


Figura 10 - Comportamento tensão-deformação para polímeros rígidos (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (curva C).

Fonte: SARANTÓPOULOS et al. (2002).

Os testes de tração são os mais relatados na literatura. A Tabela 4 apresenta valores de tração na ruptura, alongação e Módulo de Young de alguns autores.

Os testes de perfuração têm como objetivo determinar a resistência à perfuração dos filmes, tornando possível a comparação entre os materiais. A resistência à perfuração é um parâmetro de qualidade para materiais, utilizados no acondicionamento de produtos com pontas e/ou sujeito a danificação externa, que possam alterar a embalagem durante o acondicionamento e a distribuição.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis produzidos por extrusão

FILME	UR de condicionamento (%)	Tensão (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Elongação (%)	Referência
PCL/Amido de milho modificado/sorbitol (40:40:20)	50	4,6	141,9	1,8	Mariani et al., 2009
ATp/PBAT (30:70) ATp (75g de amido de mandioca/ glicerol)	64	10,9L	18L	700L	Fidelis et al., 2011
Amido de mandioca/glicerol (100g/20g)	64	5,4L	47L	44,8L	Fakhouri, 2013
		5,0T	45T	48,5T	
ATp / PBAT (50:50)	64	4,8L	10L	240L	Fakhouri, 2013
		3,8T	18T	28T	
ATp / PBAT (30:70)	50	10,5	0,48	660,4	Alves et al., 2007
ATp / PCL (75:25)	50	5,3	80	42,2	Avérous et al., 2000
ATp / PLA (25:75)	-	24,3	2,1	1,9	Lovino et al., 2008
ATp / PBSA (30:70)	64	5L	110L	50L	Pauli et al., 2011
		3T	110T	12,5T	
PBAT	-	35 - 44	-	560 - 710	Basf, 2004

Sentido do corte das amostras: L= Longitudinal ao processamento; T= transversal ao processamento; UR = Umidade relativa. Amido termoplástico (ATp), Poli adipato co-tereftalato de butileno (PBAT), Policaprolactonas (PCL), ácido polilático (PLA), Poli succinato co-adipato de butileno (PBSA). Fonte: adaptado Olivato et al. (2012).

7.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Os parâmetros opacidade e cor são os mais utilizados para caracterização das propriedades ópticas. Em filmes à base de amido, a opacidade é influenciada pela proporção de amilose e amilopectina presente. De acordo com Wang, Rakotonirainy e Padua (2003), amidos que contêm alto teor de amilose apresentam menores valores de transmitância, devido à forte tendência de associação de suas cadeias lineares através da formação de ligações de hidrogênio por forças eletrostáticas. A adição de amido com outros materiais, como proteínas, lipídios, plastificantes e emulsificantes, sofre reações que podem resultar em mudanças de cor e afetar sua aplicabilidade.

Em filmes produzidos por extrusão, a cristalinidade induzida pelo processamento e o grau de orientação afetam o brilho e a transparência. Com o aumento da cristalinidade, os filmes podem ser translúcidos, opacos ou transparentes, dependendo do grau de cristalinidade, tamanho dos cristais e posição relativa entre eles (MANRICH, 2005).

7.5 ANÁLISE TÉRMICA

7.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Trata-se de um sistema capaz de medir continuamente a massa de um material enquanto este é submetido a uma programação controlada de temperatura. A análise termogravimétrica é um método de análise térmica empregado para analisar a decomposição das amostras em função da temperatura, durante o aquecimento ou resfriamento (WENDLANDT, 1986). Segundo Ionashiro (2005), as curvas TGA permitem obter conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sendo, entre as técnicas termoanalíticas, a mais utilizada.

A análise termogravimétrica permite conhecer detalhadamente as alterações que o aquecimento ou resfriamento pode causar na massa das substâncias, como modificações da estrutura molecular e ainda estabelecer a faixa de temperatura em que as mesmas sofrem processos de decomposição,

como por exemplo o amido que sofre degradação na faixa de temperatura entre 30°C a 300°C (AGGARWAL, DOLLIMORE e HEON, 1997; CEREDA, VILPOUX, 2003; BENINCA et al., 2013).

A análise termogravimétrica é um método basicamente quantitativo, uma vez que a variação de massa pode ser exatamente determinada. Entretanto, o intervalo de temperatura onde essa variação de massa ocorre, é qualitativo, tendo em vista que esse parâmetro depende de fatores instrumentais e características da amostra (AGGARWAL e DOLLIMORE, 1998; LACERDA et al., 2008). O registro é a curva TG ou TGA.

A análise termogravimétrica derivada (DTG) é um recurso matemático que fornece a derivada primeira da curva TGA em função do tempo ou da temperatura. O registro é a curva termogravimétrica derivada ou curva DTG. A área dos picos sob a curva DTG é proporcional à perda de massa naquele evento térmico. A técnica de análise térmica demonstra ser eficaz, de alta reprodutibilidade e versatilidade. Além disso, utiliza pequenas quantidades de amostra e o tempo de análise é relativamente reduzido (WENDLANDT, 1986; GIRON, 2002).

7.5.2 Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) permite avaliar as variações entálpicas que ocorrem com uma dada substância e um material de referência em função da temperatura, enquanto essas são submetidas a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2005; SCHNITZLER, 2011). O registro é a curva DSC.

A DSC tem sido bastante utilizada para estudo de transição de fase de polímeros. Através desse obtém-se temperaturas e entalpias características da transição (BELLO-PÉREZ et al., 2006).

Na DSC com compensação de potência a amostra e a referência são colocadas sobre uma célula calorimétrica e aquecidas por uma fonte de calor. A amostra e a referência são aquecidas independentemente. O sistema é controlado por dois loops, onde o primeiro controla a temperatura média, de forma que a amostra e a referência possam ser aquecidas ou resfriadas a uma certa velocidade, e o segundo faz com que a potência tenda a restaurar o

equilíbrio de temperatura entre a amostra em relação à referência, caso haja diferença. Neste método mede-se a diferença de calor transmitida entre a referência e a amostra (AGGARWAL e DOLLIMORE, 1998; LACERDA et al., 2008).

Segundo Carvalho Filho (2000) qualquer fenômeno físico ou químico que por ocasião de sua ocorrência provoque variações de entalpia pode ser detectado através da DSC. Neste trabalho e no instrumento utilizado (Perkin-Elmer), para evento exotérmico a detecção é representada graficamente como um pico descendente.

8. MANTEIGA

Segundo a Portaria nº 146 do Ministério da Agricultura, manteiga é o produto gorduroso obtido exclusivamente pela bateção e malaxagem, com ou sem modificação biológica do creme pasteurizado derivado exclusivamente do leite de vaca, por processos tecnologicamente adequados. A matéria gorda deverá estar composta somente de gordura láctea. Em relação ao aspecto, segundo a legislação a manteiga deve apresentar consistência pastosa a 20°C, textura lisa e uniforme, untuosa, com distribuição uniforme do conteúdo de água. Em relação à cor, deve ser branco amarelado, sem manchas ou pontos de outra coloração. De sabor suave, característico, aroma delicado, sem odor e sabor estranho (BRASIL, 1996).

Segundo Roman (2011) e Brasil (1996) a manteiga é composta por 82% de lipídios, 16% de umidade, 0,4% de lactose, 0,15% de cinzas, 2% de cloretos (se for salgada), 1 mEq/kg de Índice de peróxidos e 0,85% de acidez (ácido oleico).

8.1 MANTEIGA ORGÂNICA

A manteiga orgânica segue a Instrução Normativa Conjunta nº18 (BRASIL, 2009):

- Todo ingrediente utilizado na produção de produtos orgânicos deve ter origem orgânica;
- De acordo com a legislação, o creme pasteurizado deve ser obtido a partir do leite oriundo de sistemas orgânicos de criação;
- Como ingredientes opcionais, no processamento de produtos orgânicos são permitidos o cloreto de sódio e as culturas de bactérias láticas como aditivos. Enfatiza-se que não é permitido o uso de organismos geneticamente modificados no processamento de produtos orgânicos.
- Para a obtenção da manteiga orgânica, devem ser utilizados somente corantes naturais (não sintéticos). A Instrução Normativa Conjunta nº 18 não permite tal utilização no processamento de produtos orgânicos;
- Dentre os sais listados na Portaria nº 146, são permitidos na fabricação da manteiga orgânica apenas carbonato de sódio, hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio.

FABRICAÇÃO DE MANTEIGA ORGÂNICA

O processamento da manteiga convencional e a orgânica seguem as mesmas etapas. A Figura 11 mostra um diagrama de fluxo básico das etapas do processo produtivo da manteiga.

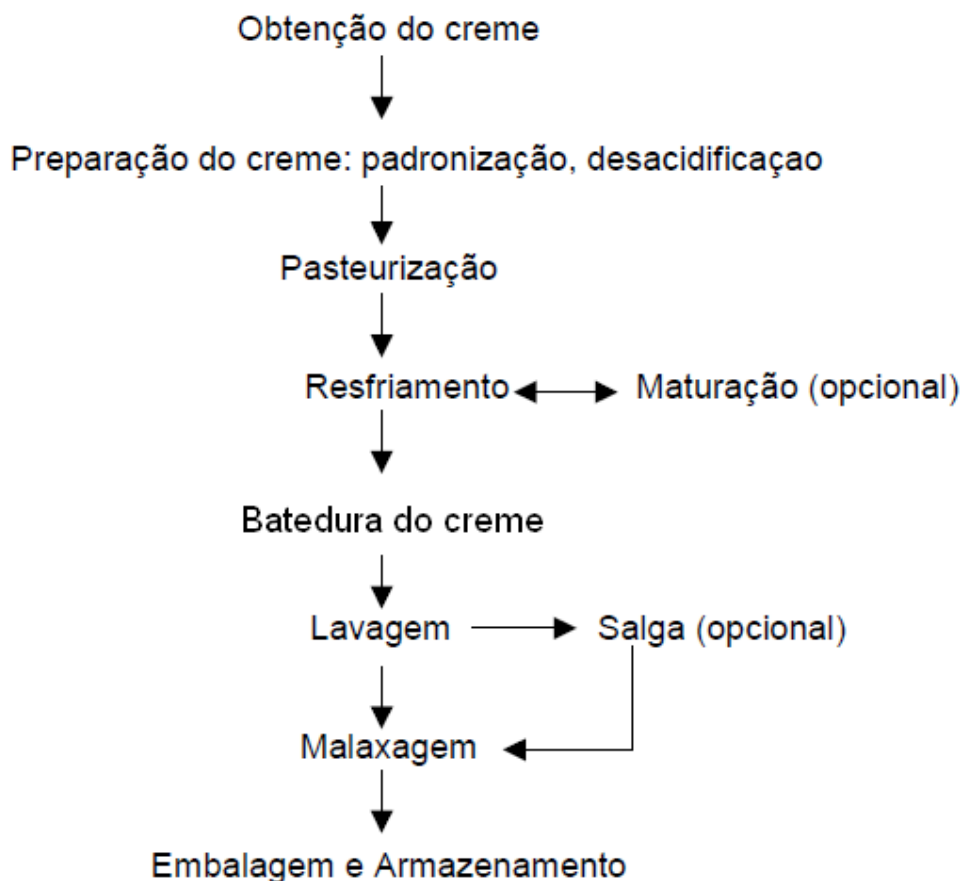


Figura 11– Diagrama de fluxo do processo produtivo da manteiga
Fonte: (ROMAN, 2011)

A obtenção do creme do leite pode ser feita com auxílio de centrífugas, que separa a gordura por diferença de densidade entre esta e os demais componentes do leite. A temperatura de trabalho empregada neste processo deve ser de 30 °C a 35 °C (AMBRÓSIO, GUERRA, MANCINI-FILHO, 2001).

O creme obtido deve ser padronizado, com a concentração de gordura de 35 a 40% (CLEMENTE e ABREU, 2008).

Antes da pasteurização por vezes se faz necessária a realização da etapa de neutralização do creme do leite. O creme muito ácido é espesso e coagula ao ser pasteurizado, proporcionando um sabor queimado. Com isso, tem-se uma queda de rendimento e perde-se em eficiência no tratamento

térmico. Por este motivo, para a pasteurização se processar normalmente, existe a necessidade de se reduzir a acidez do creme abaixo de 20 °D, através da adição de bicarbonato de sódio, ou carbonato de sódio ou hidróxido de cálcio. (FURTADO, ALVES e OLIVEIRA, 2006).

Após a padronização, o creme de leite deve ser submetido à pasteurização, em ausência de ar, mantendo-se o creme de 92 °C a 95 °C durante 30 segundos, para destruição dos microrganismos patogênicos e enzimas presentes sem alteração das qualidades sensoriais do creme de leite (ABRÓSIO, GUERRA e MANCINI-FILHO, 2003). A desodorização do creme se processa em ausência de ar. Esses equipamentos que realizam a desodorização devem estar localizados à saída do pasteurizador sob vácuo, recebendo a gordura quente, sendo retiradas as substâncias voláteis indesejáveis que conferem à manteiga sabores e aromas estranhos (NASSU e LIMA, 2004).

Na sequência, o creme padronizado e desodorizado deve ser resfriado até a temperatura de maturação (6 °C). A intensidade e a velocidade do resfriamento determinam o tamanho dos cristais de glicerídeos de ponto de fusão mais elevado e rápido. Tem-se a formação de grande número de cristais pequenos, o que proporciona um aumento na consistência da manteiga (CLEMENTE e ABREU, 2008).

A maturação provoca uma alteração na estrutura do creme que facilita a batidura, além de permitir a ação do fermento (AMBRÓSIO, GUERRA, MANCINI-FILHO, 2003).

A maturação ocorre após a adição de culturas selecionadas de bactérias lácticas, como a cultura de *Lactococcus lactis* spp *lactis* ou *L. lactis* spp. *cremoris* em combinação com o *L. lactis diacetylactis* ou *Leuconostoc mesenteroides* ssp. *cremoris*. Essa mistura (2% a 5%) de cultura contém bactérias que promovem a formação da acidez e desenvolvimento de aromas (FURTADO, ALVES e OLIVEIRA, 2006; BRASIL, 2009).

Após a maturação ocorre a batidura do creme (10 a 14 °C, durante 20 a 40 minutos), etapa que consiste em submeter o creme a uma agitação intensa e continua em batedeira específica, objetivando-se aglomeração dos glóbulos de gordura e separação do soro (leitelho). Nesta etapa da fabricação que se

tem a formação da manteiga (AMBRÓSIO, GUERRA, MANCINI-FILHO, 2001; CLEMENTE e ABREU, 2008). Após a formação da manteiga procede-se a lavagem com água (7 °C e 10 °C) para remover o soro excedente e após este procedimento a manteiga segue ou não para a salga (2% a 6%) (NASSU e LIMA, 2004; FURTADO, ALVES e OLIVEIRA, 2006; CLEMENTE e ABREU, 2008; ROMAN, 2011).

De acordo com a Portaria nº 146 do Ministério da Agricultura, a manteiga deverá ser envasada com materiais adequados para as condições previstas de acondicionamento e que confirmam uma proteção apropriada contra a contaminação (BRASIL, 1996).

A manteiga deve ser armazenada em câmaras frigoríficas, em temperaturas que dependem do tempo de armazenamento. Se for destinada ao consumo rápido a temperatura de armazenamento pode ser entre 0 °C e 15 °C. No caso de um armazenamento prolongado, recomenda-se uma temperatura entre -10 °C e -15 °C, o que permite um período de estocagem de muitos meses (NASSU e LIMA, 2004).

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES
REOLÓGICAS DE FILMES DE AMIDO DE PINHÃO E MANDIOCA COM
EXTRATOS VEGETAIS**

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver embalagens biodegradáveis ativas de amido de pinhão e mandioca, poli adipato co-tereftalato de butileno (PBAT) com extratos de alecrim, chá verde e erva-mate nas concentrações de 0,5 – 0,75 – 1,0% por extrusão sopro em balão e avaliar o comportamento reológico destas em contato com a manteiga orgânica durante 60 dias a 5 °C. As temperaturas de degradação máxima (avaliado por DTG), temperatura de mudança de fase (avaliado por DSC), superfície (avaliado por MEV) e espessura dos filmes foram avaliadas. Modelos de regressão que predizem o comportamento dos filmes com os dados obtidos das determinações reológicas e as respectivas superfícies de resposta foram gerados. Em geral, a resistência à tração dos filmes, o módulo elástico, a permeabilidade ao vapor de água e a opacidade aumentaram e a elongação máxima diminuiu durante o armazenamento refrigerado a 5 °C com manteiga orgânica. Comparando os filmes de amido de pinhão e/ou de mandioca com extrato de alecrim, de chá verde e de erva-mate, os filmes MAL0,5 e MAL1,0 são os mais finos e os filmes PCH0,5 e PCH1,0 são os mais espessos. Os filmes MAL1,0 e PAL1,0 que apresentaram maior resistência à tração e os com menor resistência foram MCH0,5 e PCH0,5. Os filmes PAL0,5 e PAL1,0 apresentaram maior elongação. Os filmes com menor concentração de extrato apresentaram menor permeabilidade ao vapor de água independente do tipo do extrato e da fonte do amido. Os filmes com maior luminosidade foram MAL1,0 e MER1,0; e o menos luminoso foi o PCH0,5. Os filmes com o croma a* maior, o croma b* menor e a diferença de cor menor em relação ao controle são obtidos para MER0,5; MER1,0; PER0,5 e PER1,0; e os filmes com a maior diferença de cor foram MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5 e PCH1,0. Portanto os filmes que mais se destacaram foram com extrato de alecrim. Em geral, a resistência à tração dos filmes aumentou, a elongação máxima diminuiu, o módulo elástico aumentou, a permeabilidade ao vapor de água aumentou e a opacidade aumentou durante o armazenamento refrigerado com manteiga orgânica. Segundo o módulo elástico, os filmes tornaram-se mais rígidos após o armazenamento, por 60 dias a 5 °C, muito provavelmente devido ao processo de recristalização ou a retrogradação do amido. Na análise da degradação térmica (TGA) não houve diferença significativa entre as temperaturas de máxima degradação dos filmes, ou seja, os extratos não alteraram a estabilidade térmica dos filmes. Os filmes apresentaram resistência mecânica, barreira a permeabilidade ao vapor de água, cor opaca e estabilidade térmica sendo adequados para uso como embalagem ativa para manteiga orgânica.

Palavras-chave: Embalagem biodegradável; extrusão; antioxidantes; amido; propriedades mecânicas, de barreira, ópticas e térmicas.

ABSTRACT

The aim of this chapter was to develop active biodegradable packaging from pinion starch and cassava, poly butylene adipate co-terephthalate (PBAT) and rosemary, green tea and yerba mate extracts at 0.5 - 0.75 - 1.0% concentrations. The samples were submitted to extrusion blown and evaluated by rheological technique to observe the films behavior in contact with organic butter for 60 days at 5 °C. The maximum degradation temperatures (evaluated by DTG), the phase change temperature (evaluated by DSC), the surface characteristic (evaluated by SEM) and the thickness of the films were evaluated. Regression models to predict the behavior of films with the data obtained from rheological measurements and their surfaces response were generated. In general, the tensile strength of films, the elastic modulus, permeability to water steam and opacity increased and maximum elongation decreased during refrigeration with samples stored at 5 °C with organic butters. Comparing the pinion starch films and/or cassava with rosemary, green tea and yerba mate extract, films MAL0,5 and MAL1,0 were the finest and films PCH0,5 and PCH1,0 were the thickest. The MAL1,0 and PAL1,0 films showed the highest tensile strength and the less resistant were MCH0,5 and PCH0,5. The PAL0,5 and PAL1,0 films presented the highest elongation. Films with the lowest extract concentrations had the lowest permeability to water steam regardless of the extract type and the starch type. The brightest films were MAL1,0 and MER1,0; and the brightless was PCH0,5. Films with the highest chroma a^* , the smallest chroma b^* and the smallest color difference compared to the control were obtained from MER0,5; MER1,0; PER0,5 and PER1,0; and films with the greatest color difference were MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5 and PCH1,0. So films that stood out were with rosemary extract. In general, the tensile strength of films increased, the maximum elongation decreased, the elastic modulus increased, the water steam permeability increased and the opacity increased during refrigeration storage with organic butters. According to the elastic modulus, films became more rigid after storage for 60 days at 5 °C, most likely due to the recrystallization process or starch retro gradation. The thermal degradation analysis (TGA) didn't show significant difference between the maximum degradation temperatures of films, this is, extracts didn't change the films thermal stability. Films presented mechanical strength, barrier water vapor permeability, opaque color and thermal stability suitable for use as an active packaging for organic butter.

Keywords: Biodegradable Packaging; extrusion; antioxidants; starch; mechanical, barrier, optical and thermal properties.

9. INTRODUÇÃO

Com o interesse de manter ou melhorar a qualidade dos produtos embalados e, ao mesmo tempo, reduzir o desperdício de embalagens têm-se pesquisado novos materiais como os filmes biodegradáveis formulados com matérias-primas oriundas de recursos renováveis. Suas propriedades mecânicas são características determinantes para a sua utilização como material de embalagem, devido ao manuseio a que estão sujeitos os produtos durante sua distribuição e comercialização (SOUZA; SILVA e DRUZIAN, 2012).

As propriedades funcionais dos filmes são fortemente influenciadas pelas condições de processos, pela formulação e matéria-prima usada. As propriedades requeridas para os filmes dependem das características do produto que será embalado, e devem ser mantidas durante o período de armazenamento do produto nas condições específicas (GARCIA et al., 2014).

Os materiais mais comuns usados na produção de filmes são os polissacarídeos, as proteínas e os lipídeos (GILBERT et al., 1997). O amido tem sido considerado como um dos elementos mais promissores, porque alia manejo do ciclo de carbono com disponibilidade, baixo custo, bom desempenho na produção de filmes, biodegradabilidade e a baixa permeabilidade a gases (CO_2 e O_2), entretanto, sua limitação está nas propriedades mecânicas inferiores aos dos filmes convencionais e a alta permeabilidade ao vapor de água, formando materiais quebradiços e higroscópicos (WILHELM et al., 2003; HAYASHI et al., 2006). Por isso a importância de se desenvolver filmes de amido misturados com polímeros sintéticos como PBAT (MALI; GROSSMANN e YAMASHITA; 2010).

Filmes obtidos a partir de amido de mandioca já foram utilizados com sucesso como matrizes poliméricas biodegradáveis na aplicação de filmes, enquanto o amido de pinhão não tem estudo na literatura para ser utilizado como embalagem.

Embalagens biodegradáveis ativas de amido de pinhão e de mandioca, poli adipato co-tereftalato de butileno (PBAT) e extratos de alecrim, chá verde e erva-mate foram desenvolvidas por extrusão sopro em balão.

As matérias-primas dos filmes biodegradáveis ativos foram caracterizadas quanto à composição centesimal dos amidos de mandioca e de pinhão e os teores de amilose e amilopectina; os extratos de alecrim, chá verde e erva-mate foram

analisados termicamente pela temperatura de degradação máxima por TGA e pela temperatura de mudança de fase por DSC.

O sucesso do uso de componentes naturais em embalagens depende das características finais dos filmes, como a espessura, característica de superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades mecânicas como resistência à tração, alongação máxima e módulo de elástico, propriedade de barreira ao vapor de água, propriedades térmicas (TGA e DSC) e propriedades ópticas (opacidade e cor). Com estas propriedades a composição e o comportamento do material pode ser otimizado.

O planejamento fatorial 2^3 completo (RODRIGUES e IEMMA, 2005) foi adotado para estudar a influência da concentração de extrato (0,5 – 0,75 – 1,0%), fonte de amido (amido de pinhão e amido de mandioca) e tipo de extrato (alecrim, chá verde e erva-mate) sobre propriedades dos filmes, como: espessura, propriedades mecânicas, propriedades de barreira e propriedades ópticas. Modelos de regressão que predizem essas propriedades e as respectivas superfícies de resposta foram geradas.

Com o objetivo de se avaliar as propriedades mecânicas, propriedade de barreira e a propriedade óptica dos filmes em um armazenamento em condições reais, foi utilizado como envoltório da manteiga orgânica por 60 dias a 5°C. Foram avaliados no dia 0 (sem a manteiga orgânica) e no dia 60 (após o contato com a manteiga orgânica), para avaliar se o armazenamento refrigerado altera essas propriedades dos filmes durante este período com a manteiga orgânica.

10. MATERIAL E MÉTODOS

10.1 MATERIAL

A embalagem ativa foi formulada com:

- Amido de pinhão, extraído do pinhão (*Araucaria angustifolia*) no laboratório de Tecnologia de Alimentos. O pinhão foi coletado na região metropolitana de Curitiba - PR (Latitude: 25° 45' 50,3" S e Longitude: 49° 21' 57,2" W).
- Amido de mandioca, fornecido pela Yoki Alimentos, Paranavaí – Pr.
- O poli adipato co-tereftalato de butileno (PBAT) (BASF, Alemanha).
- O glicerol (Dinamica, Brasil) comercial foi utilizado como plastificante para a produção do amido termoplástico.
- Os extratos aquosos de alecrim, chá verde e erva-mate (Heide, Brasil) como antioxidantes e antimicrobianos.
- A manteiga orgânica, produzida na região metropolitana de Curitiba – PR, foi o produto escolhido para a aplicação e avaliações dos filmes armazenados por 60 dias à 5°C.

10.2 EXTRAÇÃO DO AMIDO DE PINHÃO

A extração do amido de pinhão foi conforme o fluxograma da Figura 12.

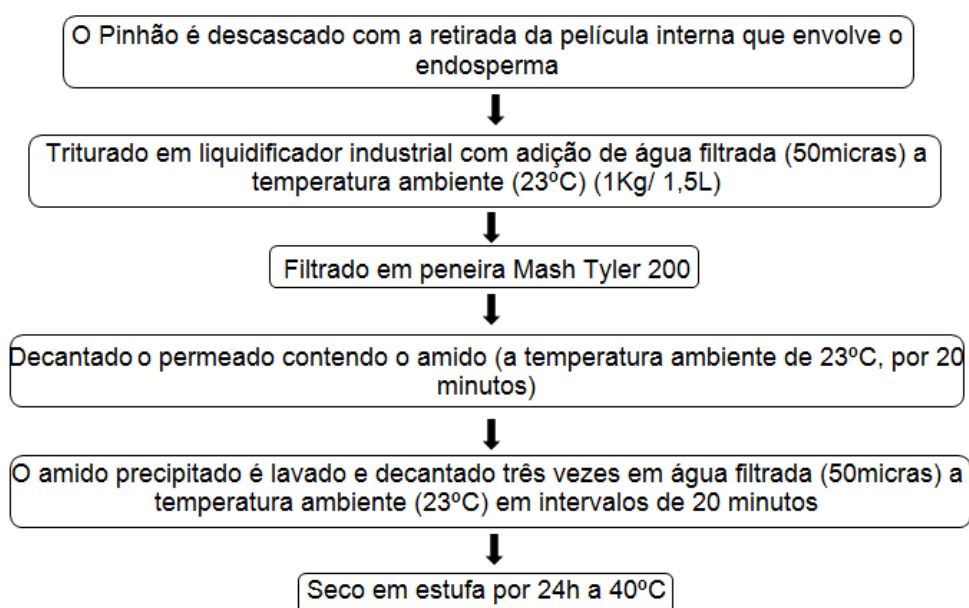


Figura 12 - Fluxograma de Extração do Amido de Pinhão

FONTE: adaptado de BELLO-PÉREZ et al., 2006.

200 mesh = 0,074 mm

10.2.1 Caracterização do Amido de Pinhão e Amido de Mandioca

Os amidos de pinhão e de mandioca foram analisados quanto ao teor de proteínas (protocolo 036/IV), lipídeos (protocolo 032/IV), cinzas (protocolo 437/IV) e umidade (protocolo 012/IV), determinados de acordo com o método do Instituto Adolfo Lutz (2008). A umidade foi determinada gravimetricamente em estufa a 105 °C até massa constante e o teor de cinzas foi obtido por incineração do material em mufla à temperatura de 550 °C. Os lipídeos (extrato etéreo) foram obtidos por extração contínua com hexano, em aparelho de Soxhlet (SOXHLET, 1879). O nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl e, para expressar o resultado em proteína foi usado o fator de 6,25. A determinação de amido total foi realizada segundo Demiate, Konkel e Pedroso (2001) e os resultados expressos em porcentagem. A amilose total foi determinada por método colorimétrico, conforme descrito por Zavareze et al. (2009) e o resultado expresso em porcentagem. O teor de amilopectina (%) foi calculado pela subtração do teor de amilose total (%) de 100%. Todas as análises foram efetuadas em triplicata.

10.2.2 Análise termogravimétrica (TGA) dos extratos

A estabilidade térmica e a degradação dos extratos foram analisadas por análise termogravimétrica (TGA, Perkin Elmer, modelo 4000, EUA). Amostras pesando aproximadamente 7 – 10 mg foram aquecidas de 25 a 600 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 mL.min⁻¹ para evitar reações termo-oxidativas (WENDLANDT, 1986; AGGARWAL e DOLLIMORE, 1998). As curvas DTG (derivada termogravimétrica) foram utilizadas na interpretação dos dados das curvas TGA.

10.2.3 Análise calorimétrica (DSC) dos extratos

A temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de ebulição (T_e) dos extratos foram identificadas por análise calorimétrica (DSC, Perkin Elmer, modelo 8500, EUA). Amostras pesando aproximadamente 7 mg foram aquecidas de 40 a

120 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL.min⁻¹ (AGGARWAL e DOLLIMORE, 1998; SPADA et al., 2012).

10.3 PRODUÇÃO DE FILME BIODÉGRADÁVEL

Os filmes foram produzidos por extrusão através de uma extrusora monorroscas (BGM, modelo EL-25, Brasil), com um diâmetro de rosca (D) de 25 mm e um comprimento de 28D e molde de sopro de 50 mm. As condições do processo consistiram de uma velocidade da rosca de 35 rpm e um perfil de temperatura de extrusão de 100, 120, 120, 130 e 130 °C (OLIVATO; GROSSMANN ; YAMASHITA ; EIRAS e PESSAN, 2012).

10.3.1 Planejamento experimental e análise estatística

Para otimizar a produção de filmes e avaliar a influência da fonte de amido, tipo e concentração de extrato adicionado à matriz de PBAT foram desenvolvidas as formulações que estão apresentadas na Tabela 5. Foi adotado o planejamento fatorial 2³ completo (RODRIGUES e IEMMA, 2005) para estudar a influência das três variáveis independentes, concentração de extrato (x₁) (0,5; 0,75 e 1,0%), fonte de amido (x₂) (AP: amido de pinhão e AM: amido de mandioca) e tipo de extrato (x₃) (AL: alecrim, CH: chá verde e ER: erva-mate) sobre as propriedades dos filmes (variáveis resposta y, ou seja, variáveis dependentes) dos filmes, como: espessura, resistência à tração, alongação máxima, módulo elástico, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e diferença de cor dos filmes.

Os dados obtidos das análises foram tratados através da ANOVA, utilizando software Statistica 8.0. A avaliação da diferença significativa dos diferentes parâmetros entre as amostras foi realizada através do teste de Tukey com intervalo de confiança de 95%, com apresentação dos dados no formato média ± desvio padrão. Os efeitos das variáveis independentes foram avaliados por gráfico de pareto e superfície de resposta.

Como três extratos foram avaliados neste trabalho, repetiu-se o mesmo planejamento fatorial para a interação entre os extratos de alecrim e chá verde (AL X CH); alecrim e erva-mate (AL X ER) e para erva-mate e chá verde (ER X CH). O

planejamento, conforme ilustra a Tabela 5, consiste em 8 pontos experimentais para o extrato de alecrim (AL) e chá verde (CH), contendo três repetições do ponto central (C), totalizando 11 formulações de filmes para a interação AL X CH. A segunda repetição do planejamento foi para a interação AL X ER e a terceira para ER X CH. Os dados obtidos nas avaliações dos filmes foram analisados considerando-se o modelo de regressão (Equação 1):

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + e \quad (\text{Equação 1})$$

em que y é a variável resposta; $\beta_0, \dots, \beta_{23}$ são os parâmetros do modelo; x_1, x_2, x_3 são as variáveis explicativas (x_1 = concentração de extrato; x_2 = fonte de amido; x_3 = tipo de extrato) codificadas (Tabela 5) e e é o erro, com distribuição normal com média 0 e variância σ^2 .

Tabela 5 - Planejamento fatorial 2^3 completo com variáveis explicativas codificadas e seus valores reais (entre parênteses).

	Concentração de Extrato	Fonte* de Amido	Tipo* de Extrato
1	-1 (0,50)	-1 (1,00)	-1 (1,00)
2	+1 (1,00)	-1 (1,00)	-1 (1,00)
3	-1 (0,50)	+1 (2,00)	-1 (1,00)
4	+1 (1,00)	+1 (2,00)	-1 (1,00)
5	-1 (0,50)	-1 (1,00)	+1 (2,00)
6	+1 (1,00)	-1 (1,00)	+1 (2,00)
7	-1 (0,50)	+1 (2,00)	+1 (2,00)
8	+1 (1,00)	+1 (2,00)	+1 (2,00)
9 (C)	0 (0,75)	0 (1,50)	0 (1,50)
10 (C)	0 (0,75)	0 (1,50)	0 (1,50)
11 (C)	0 (0,75)	0 (1,50)	0 (1,50)

Fonte de amido (1,0 = amido de mandioca e 2,0 = amido de pinhão); tipo de extrato (1,0 = extrato de alecrim e 2,0 = extrato de chá verde), isso para a interação AL x CH. Como três extratos foram avaliados neste trabalho, repetiu-se o mesmo planejamento fatorial para a interação entre os extratos de alecrim e erva-mate (AL X ER, 1,0 = extrato de alecrim e 2,0 = extrato de erva-mate) e para erva-mate x chá verde (ER X CH, 1,0 = extrato de erva-mate e 2,0 = extrato de chá verde).

C: Pontos centrais: 9; 10 e 11.

Fonte: RODRIGUES e IEMMA, 2005.

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) para planejamento de misturas foi utilizada. Foram realizados testes preliminares quanto à quantidade máxima de amido de pinhão, amido de mandioca, PBAT, glicerol e extratos de

alecrim, erva-mate e chá verde a serem adicionados ao produto até um limite máximo para o produto final para manter suas características próprias (resistências à tração e alongação e permeabilidade ao vapor de água) (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

As formulações dos filmes biodegradáveis com os extratos são apresentadas na Tabela 6 e dos filmes biodegradáveis controle (sem os extratos) na Tabela 6.1.

Tabela 6 – Formulações de filmes desenvolvidos neste trabalho conforme planejamento experimental proposto

Formulações para comparar os filmes com alecrim e chá verde (AL X CH).

Filmes	PBAT (%)	Amido de Mandioca (%)	Amido de Pinhão (%)	Glicerol (%)	Concentração de Extrato (%)
MAL0,5	40,00	46,30	0	13,20	0,50
MAL1,0	40,00	46,10	0	12,90	1,00
PAL0,5	40,00	0	46,30	13,20	0,50
PAL1,0	40,00	0	46,10	12,90	1,00
MCH0,5	40,00	46,30	0	13,20	0,50
MCH1,0	40,00	46,10	0	12,90	1,00
PCH0,5	40,00	0	46,30	13,20	0,50
PCH1,0	40,00	0	46,10	12,90	1,00
MPALCH0,75(C)	40,00	23,10	23,10	13,05	0,75
MPALCH0,75(C)	40,00	23,10	23,10	13,05	0,75
MPALCH0,75(C)	40,00	23,10	23,10	13,05	0,75

Formulações para comparar os filmes com alecrim e erva-mate (AL X ER).

Filmes	PBAT (%)	Amido de Mandioca (%)	Amido de Pinhão (%)	Glicerol (%)	Concentração de Extrato (%)
MAL0,5	40,00	46,30	0	13,20	0,50
MAL1,0	40,00	46,10	0	12,90	1,00
PAL0,5	40,00	0	46,30	13,20	0,50
PAL1,0	40,00	0	46,10	12,90	1,00
MER0,5	40,00	46,30	0	13,20	0,50
MER1,0	40,00	46,10	0	12,90	1,00
PER0,5	40,00	0	46,30	13,20	0,50
PER1,0	40,00	0	46,10	12,90	1,00
MPALER0,75(C)	40,00	23,10	23,10	13,05	0,75
MPALER0,75(C)	40,00	23,10	23,10	13,05	0,75
MPALER0,75(C)	40,00	23,10	23,10	13,05	0,75

Formulações para comparar os filmes com erva-mate e chá verde (ER X CH).

Filmes	PBAT (%)	Amido de Mandioca (%)	Amido de Pinhão (%)	Glicerol (%)	Concentração de Extrato (%)
MER0,5	40,00	46,30	0	13,20	0,50
MER1,0	40,00	46,10	0	12,90	1,00
PER0,5	40,00	0	46,30	13,20	0,50
PER1,0	40,00	0	46,10	12,90	1,00
MCH0,5	40,00	46,30	0	13,20	0,50
MCH1,0	40,00	46,10	0	12,90	1,00
PCH0,5	40,00	0	46,30	13,20	0,50
PCH1,0	40,00	0	46,10	12,90	1,00
MPERCH0,75(C)	40,00	23,10	23,10	13,05	0,75
MPERCH0,75(C)	40,00	23,10	23,10	13,05	0,75
MPERCH0,75(C)	40,00	23,10	23,10	13,05	0,75

M= Filme de amido de mandioca; P= Filme de amido de pinhão; AL= com extrato de alecrim; CH= com extrato de chá verde; ER= com extrato de erva-mate; 0,5= 0,5% de extrato; 0,75= 0,75% de extrato; 1,0 - 1,0% de extrato; PBAT = Poli adipato co-tereftalato de butileno.

Tabela 6.1 – Formulações de filmes controle desenvolvidas neste trabalho

Filmes	PBAT	Amido de Mandioca (%)	Amido de Pinhão (%)	Glicerol (%)	Concentração de Extrato (%)
MC	40,00	46,50	0	13,50	---
PC	40,00	0	46,50	13,50	---
MPC	40,00	23,20	23,20	13,50	---

MC= Filme de amido de mandioca controle (sem extrato); PC= Filme de amido de pinhão controle (sem extrato); MPC= Filme amidos de mandioca e pinhão controle (sem extrato), PBAT = Poli adipato co-tereftalato de butileno.

10.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ATIVOS

Os filmes foram caracterizados pelas espessuras, características de superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades mecânicas como resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, propriedade de barreira (permeabilidade ao vapor de água), propriedades térmicas (TGA e DSC) e propriedades ópticas (opacidade e cor).

10.4.1 Espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando micrômetro digital (resolução de 0,001 mm) (Mitutoyo, Japão). As medidas foram realizadas em corpos de prova sem irregularidades, a pelo menos 6 mm da borda. Para cada filme obtido foram cortadas 5 tiras 2x5 cm (de pontos diferentes do filme). A espessura foi considerada como a média aritmética de 10 medições para cada uma das 5 tiras. As medições foram realizadas em posições aleatórias em torno do filme amostra e os valores médios foram calculados (BARBOSA, 2014).

10.4.2 Avaliação da superfície dos filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de filme foi efetuada com o Microscópio Eletrônico de Varredura da Marca JEOL, modelo 6010LA; no aumento de 400x para investigar a morfologia da superfície dos filmes. As amostras de 2 cm foram fixadas em suportes com fita de cobre e metalizadas por

uma fina camada de ouro sob vácuo no equipamento Balzers Sputtering, modelo SCD-030. As imagens foram capturadas usando voltagem de aceleração de 10 kV (CANEVAROLO, 2004).

10.4.3 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente segundo o método da American Society of Testing and Material (ASTM E96–00, 2000). Cada amostra de filme foi fixada à borda de uma cápsula de permeabilidade, contendo em seu interior solução de magnésio saturada (MgCl_2 - 32,8% de UR). Estas cápsulas foram colocadas em um dessecador (75% de umidade relativa - obtida com solução saturada de cloreto de sódio), criando-se, dessa forma, um gradiente 33-75% de umidade relativa. Foram realizadas pesagens periódicas, de 12 em 12 horas, até que a taxa de ganho de água (m/t) fosse constante.

O valor da permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi calculado obtendo-se primeiramente a taxa de permeabilidade ao vapor de água (Equação 2) para depois calcular a PVA (Equação 3).

$$TPVA = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A} \quad (\text{Equação 2})$$

onde **A** é a área de permeação do corpo de prova (m^2).

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{p_s \times \left(\frac{UR_1 - UR_2}{100} \right)} \quad (\text{Equação 3})$$

onde, **e** é a espessura média do filme (m), **ps** a pressão de saturação do vapor de água à temperatura do ensaio (Pa), **UR1** (%) a umidade relativa no interior do dessecador e **UR2** (%) a umidade relativa no interior da cápsula.

10.4.4 Propriedades mecânicas

Testes de resistência à tração foram realizados usando um texturômetro (CT3, Brookfield, Middleboro, MA, USA) de acordo com a Sociedade Americana de Padrões de Teste e Materiais (ASTM D882-02, 2002). As propriedades medidas foram resistência à tração (MPa), alongação máxima (%), e o módulo elástico (MPa). Dez amostras foram testadas para cada formulação.

10.4.5 Avaliação da cor

A cor dos filmes foi avaliada utilizando colorímetro (Miniscan XE Plus, modelo 45/0-L, Hunter Associates Laboratory Inc., Reston, VA, EUA), utilizando um fundo branco, sendo a medida realizada em triplicata. Para a avaliação da cor nos filmes utilizou-se o parâmetro de diferença de cor (ΔE^*), com D65 (luz do dia) e os padrões Cie Lab no qual L^* varia de 0 (preto) a 100 (branco), a^* varia do verde (-) ao vermelho (+) e b^* varia do azul (-) ao amarelo (+) (HELMAN, 2004).

A diferença de cor (ΔE^*) dos filmes foi determinada utilizando a equação 4, onde ΔL^* , Δa^* e Δb^* são as diferenças entre os cromas das amostras e do controle (SOBRAL et. al., 2004).

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{0,5} \quad \text{(Equação 4)}$$

10.4.6 Opacidade Aparente

Foi determinada em um espectrofotômetro (Shimadzu, UV-1800, Japão) segundo Gontard et al., (1992). Os filmes foram cortados e aderidos à parede interna da cubeta de modo a permanecer posicionado perpendicular ao feixe de luz. Uma cubeta vazia foi usada como referência. Varreu-se a faixa do comprimento de onda da luz visível, a 500 nm para cada filme e a opacidade foi calculada conforme a Equação 5:

$$\text{Opacidade} = A_{500} / e, \quad \text{Equação (5)}$$

onde A_{500} é a absorção a 500 nm e e é a espessura do filme em mm.

A opacidade dos filmes foi determinada no início e após 60 dias de armazenamento a 5 °C.

10.4.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica e a degradação dos filmes foram analisadas por análise termogravimétrica (TGA, PerkinElmer, modelo 4000, EUA), como descrito no item 10.2.3 (WENDLANDT, 1986; AGGARWAL e DOLLIMORE, 1998).

10.4.8 Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi empregada para identificar a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_f) dos filmes. As análises foram realizadas no equipamento modelo DSC 8500 da Perkin Elmer (Shelton, Estados Unidos), como descrito no item 10.2.4 (AGGARWAL e DOLLIMORE, 1998; SPADA et al., 2012).

10.4.9 Avaliação das propriedades mecânicas, de barreira e óptica dos filmes em armazenamento refrigerado

As propriedades mecânicas (resistência à tração, alongação máxima e módulo elástico), propriedade de barreira (permeabilidade ao vapor d'água) e a propriedade óptica (opacidade) dos filmes foram avaliadas, nesta parte do trabalho, antes e depois de armazenarem manteiga orgânica por 60 dias a 5 °C. Foram avaliados no dia 0 (sem a manteiga orgânica) e no dia 60 (após o contato durante 60 dias com a manteiga orgânica, toda a manteiga foi retirada da embalagem para a realização das análises), para avaliar se o armazenamento refrigerado altera essas propriedades. As análises do monitoramento foram realizadas em triplicata. Seis embalagens de filmes ativos de cada filme foram moldadas na forma de sacos retangulares de dimensões 5x2 cm (10 cm²), seladas com temperatura contínua e, em cada uma, adicionados 10 g de manteiga orgânica, sendo lacradas com a mesma seladora (Figura 13).



Figura 13 -- Embalagens de filmes de amido de pinhão controle e amido de mandioca controle 5 x 2 cm, adicionados de 10 g de manteiga orgânica.

Fonte: O autor.

11. RESULTADOS E DISCUSSÃO

11.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS DE ALECRIM, CHÁ VERDE E ERVA-MATE E DA MATRIZ DE AMIDO DE PINHÃO E MANDIOCA

11.1.1 Caracterização do amido de pinhão e amido de mandioca

Os resultados de composição centesimal e dos teores de amilose e amilopectina das amostras de amido de pinhão e de amido de mandioca obtidos neste estudo encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição centesimal e teores de amilose e amilopectina dos amidos de pinhão e de mandioca

Composição centesimal	AMIDO DE PINHÃO	AMIDO DE MANDIOCA
	%	%
Proteínas	3,05 ± 0,13	0,51±0,15
Lipídeos	0,72 ± 0,09	0,26±0,11
Cinzas	1,63 ± 0,11	0,06±0,02
Umidade	49,51 ± 0,22	12,11±0,13
Teor de amilose e amilopectina	%	%
Amilose	26,21±0,32	19,80±0,02
Amilopectina	73,79±0,16	80,20±0,05

Através da análise de composição centesimal das amostras de amido de pinhão e mandioca foi possível observar teores de proteínas, lipídeos, cinzas, umidade, amilopectina e amilose próximos aos referenciados por Cordenunsi et al. (2004), Taco (2006), Capella et al. (2010), Gama et al. (2010) e Da Costa et al. (2013) que evidenciam a eficiência de extração do amido e alta pureza.

11.1.2 Análise termogravimétrica (TGA) dos extratos

O objetivo das análises termogravimétrica (TGA) dos extratos foi avaliar a estabilidade térmica e degradação térmica dos extratos, através das curvas TGA,

que podem ser observadas na Figura 14. As curvas TGA evidenciam variações de perda de massa por degradação térmica.

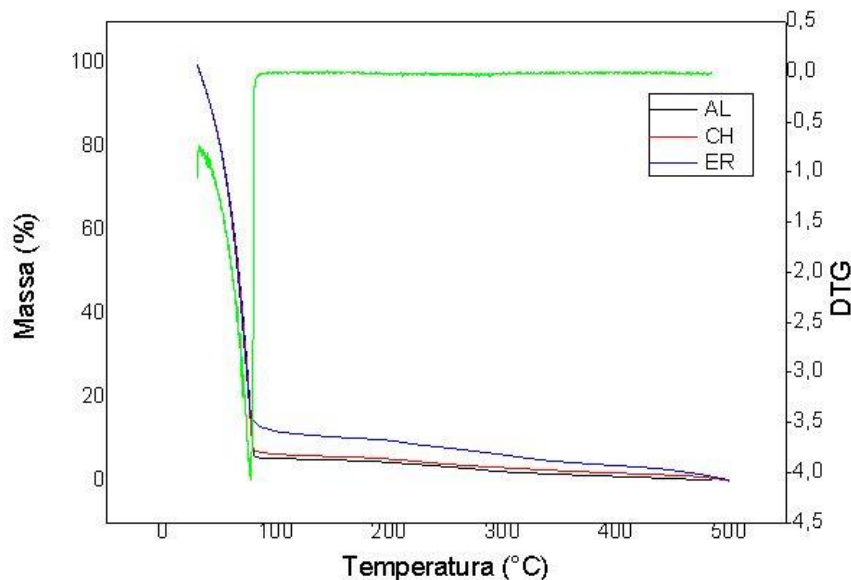


Figura 14 - Curva TGA e DTG dos extratos de alecrim, chá verde e erva-mate.

As condições utilizadas foram: massa de cada amostra de 7 – 10 mg; atmosfera dinâmica de nitrogênio; razão de aquecimento: $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$; vazão de nitrogênio: $20\text{ mL}.\text{min}^{-1}$; programação de aquecimento: de 25°C a 500°C , perda de massa versus temperatura. AL = extrato de alecrim; CH = extrato de chá verde; ER = extrato de erva-mate.

A análise do gráfico de TGA e DTG mostra o comportamento térmico dos extratos de alecrim, chá verde e erva-mate (Figura 14). Todos os extratos apresentaram apenas um evento de perda de massa com temperatura máxima de degradação em $80,77^{\circ}\text{C}$ que é atribuída a degradação do extrato. Segundo Scheidt (2007), primeiro ocorre a decomposição de compostos voláteis e em seguida a degradação dos compostos orgânicos de baixa e média massa molecular. Scheidt (2007) obteve o valor de 140°C para o extrato erva-mate, essa diferença possivelmente é devido a origem da erva-mate e ao processo de obtenção do extrato. Diversos fatores podem interferir nos extratos das plantas, como por exemplo, as condições do solo e clima onde as mesmas forem cultivadas, as condições fisiológicas das plantas durante seu ciclo de crescimento, a maneira da preparação da planta para a extração, o tempo da infusão e o processo de extração (PEREIRA et al., 2009).

11.1.3 Análise calorimétrica (DSC) dos extratos

O objetivo da análise calorimétrica (DSC) dos extratos foi determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de ebulição (T_e) dos extratos, através das curvas DSC, que podem ser observadas na Figura 15.

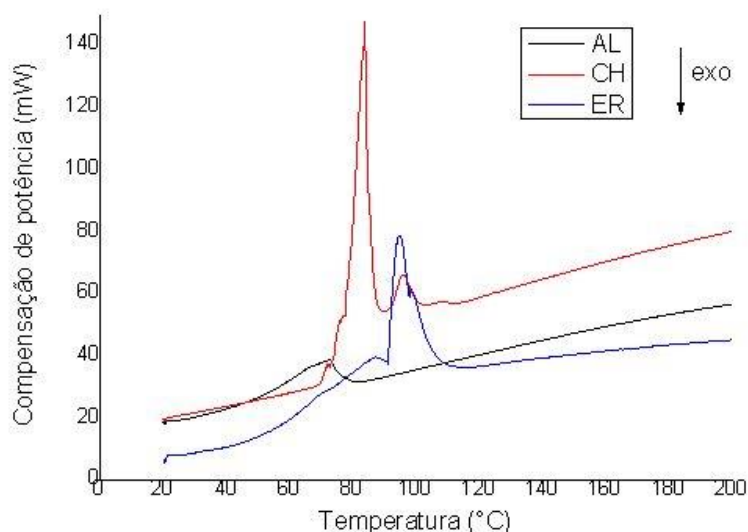


Figura 15 - Curva DSC dos extratos de alecrim, chá verde e erva-mate.

As condições utilizadas foram: massa de cada amostra de 7 mg; atmosfera dinâmica de nitrogênio; razão de aquecimento: $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$; vazão de nitrogênio: $50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$; programação de aquecimento: de 20°C a 120°C , compensação de potência versus temperatura. AL = extrato de alecrim; CH = extrato de chá verde; ER = extrato de erva-mate.

A análise do gráfico de DSC mostra temperatura de ebulição de $72,71^{\circ}\text{C}$; $83,81^{\circ}\text{C}$; $94,85^{\circ}\text{C}$ para os extratos de alecrim, chá verde e erva-mate, respectivamente (Figura 15). ANBINDER et al. (2011) obteve valor de $99,4^{\circ}\text{C}$ para a erva mate, valor próximo ao obtido neste trabalho.

11.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ATIVOS

A extrusora utilizada para a produção dos filmes, deste trabalho conforme descrito no item 10.3, está ilustrada na Figura 16.



Figura 16 - Produção de filmes através da técnica de balão.
Fonte: O autor.

Os filmes obtidos neste trabalho, nas concentrações de 1% e 0,75% de extratos estão ilustrados na Figura 17.



Figura 17 – Filmes obtidos neste trabalho
Fonte: O autor.

Nesta análise, os fatores da concentração dos extratos, fonte de amido e tipo de extrato foram avaliados com a interação entre eles. Os filmes foram analisados quanto a espessura, propriedades de barreira, mecânicas e ópticas, e os resultados obtidos são mostrados nos próximos itens.

11.2.1 Espessura

Os filmes com os extratos apresentaram espessura menor que os filmes controle (Tabela 8). A incorporação de extratos de alecrim, chá verde e erva-mate a filmes de PBAT, amido de mandioca e/ou amido de pinhão plastificados com glicerol afetam a espessura dos filmes, corroborando com os trabalhos de Sobral, (2000) e Olivato et al. (2012). A concentração dos extratos (0,5; 0,75 e 1,0%) na espessura dos filmes variou de 0,066 mm (MAL0,5) a 0,092 mm (PCH0,5) quando comparados aos respectivos controles. Valores estes similares aos de Pelissari et al. (2009); Mali, Grossmann e Yamashita (2010) e Olivato et al. (2012) em filmes com amidos de mandioca e inhame (0,07 – 0,10 mm).

A espessura do filme também pode sofrer influência durante o processo de extrusão na etapa de resfriamento por rolos (OLIVATO et al., 2012).

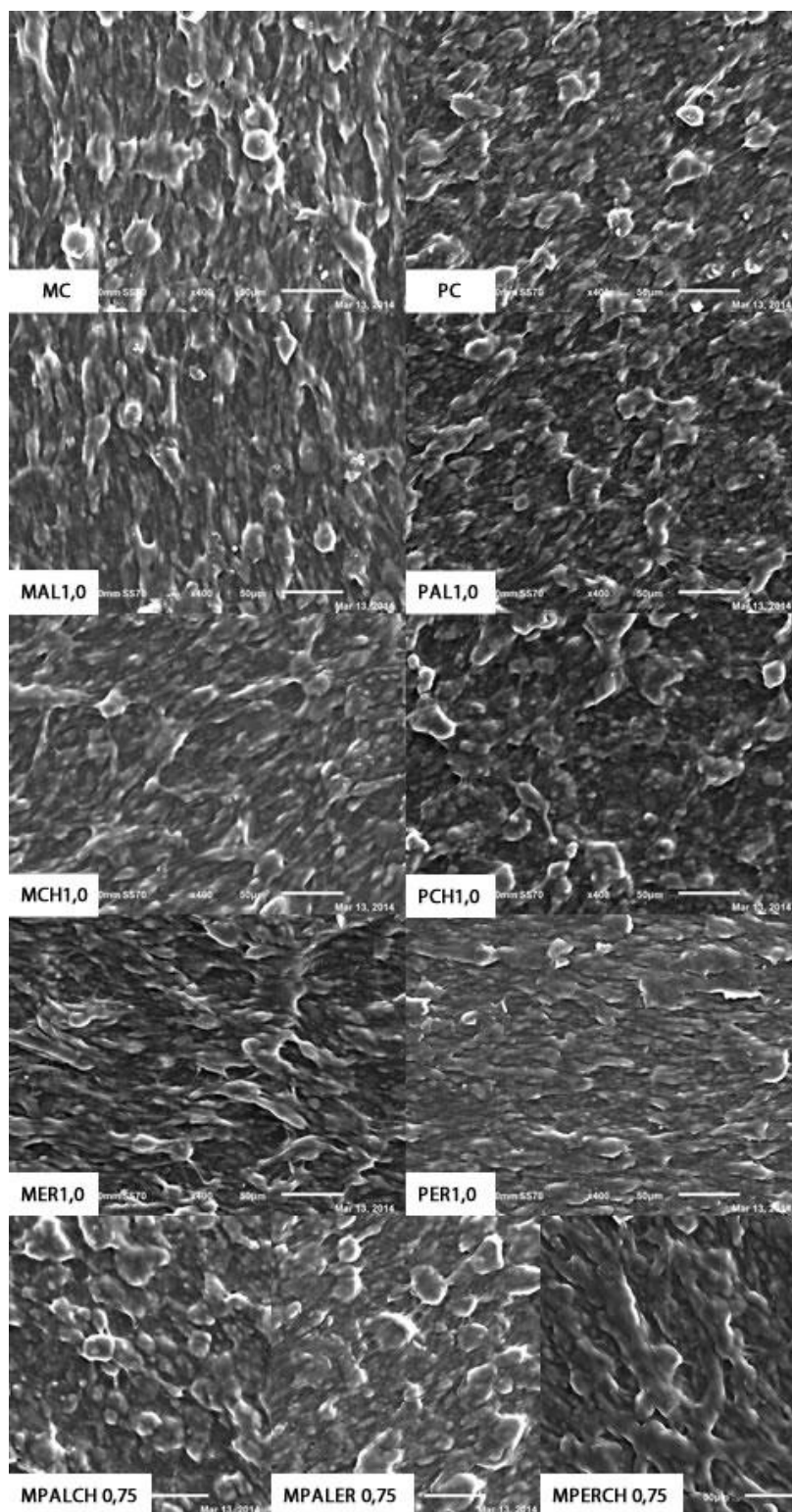
Tabela 8 – Dados experimentais da espessura dos filmes

Amostra	Espessura média do filme (mm)
MC	0,076 ± 0,004*
PC	0,085 ± 0,002
MPC	0,081 ± 0,002
MAL0,5	0,066 ± 0,001
MAL1,0	0,068 ± 0,005
PAL0,5	0,075 ± 0,001
PAL1,0	0,077 ± 0,003
MCH0,5	0,079 ± 0,002
MCH1,0	0,073 ± 0,005
PCH0,5	0,092 ± 0,002
PCH1,0	0,083 ± 0,003
MER0,5	0,069 ± 0,002
MER1,0	0,068 ± 0,004
PER0,5	0,071 ± 0,002
PER1,0	0,077 ± 0,001
MPALCH0,75**	0,075 ± 0,005
MPALCH0,75**	0,075 ± 0,002
MPALCH0,75**	0,076 ± 0,001
MPALER0,75**	0,070 ± 0,004
MPALER0,75**	0,071 ± 0,003
MPALER0,75**	0,070 ± 0,005
MPERCH0,75**	0,075 ± 0,002
MPERCH0,75**	0,074 ± 0,003
MPERCH0,75**	0,074 ± 0,002

*Valores médios com desvio padrão. Filmes de amido de mandioca controle, ou seja, sem extratos (MC), de amido de mandioca com extrato de alecrim (MAL), com extrato de chá verde (MCH), com extrato de erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão controle, ou seja, sem extratos (MPC), de amidos de mandioca e pinhão com extratos de alecrim e chá verde (MPALCH), com extratos de alecrim e erva-mate (MPALER), com extratos de chá verde e erva-mate (MPCHER), de amido de pinhão controle, ou seja, sem extratos (PC), de amido de pinhão com extrato de alecrim (PAL), com extrato de chá verde (PCH), com extrato de erva-mate (PER), nas concentrações de 0,5%, 0,75% e 1,0%. **Pontos centrais. n = 10, referente a média de 10 medidas.

11.2.2 Avaliação da superfície dos filmes por microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode ser utilizada para avaliar a homogeneidade da superfície dos filmes, sua estrutura, presença de poros e rachaduras. A análise foi realizada para os filmes com as maiores concentrações de extratos. As micrografias obtidas na ampliação (400X) são mostradas na Figura 18. As micrografias obtidas revelaram para todas as amostras, inclusive para os filmes controle uma superfície densa, não homogênea (mas não caracterizando uma separação de fases), áspera, com aglomerados globulares de amido, sem poros e sem rachaduras. Ghasemloua et al. (2013) para os filmes de amido de milho com óleo essencial de plantas, Sousa et al. (2013) para filme de farinha de arroz com sorbato de potássio, García et al. (2014), para os filmes de amido de banana e Spada et al. (2014), para os filmes, produzidos por casting mas sendo o único trabalho encontrado com amido de pinhão, também observaram superfície dos filmes não homogênea, áspera e mostrando aglomerados globulares de amido, mas não caracterizando a separação de fases, com estrutura compacta, sem a formação de poros ou fissuras. Segundo Sousa et al. (2013), as rugas observadas nas micrografias dos filmes contendo sorbato de potássio foram provavelmente causadas pela interação reduzida entre o amido e o PBAT, devido à presença do conservante na matriz polimérica.



Filmes de amido de mandioca controle, ou seja, sem extratos (MC), de amido de mandioca com extrato de alecrim (MAL), com extrato de chá verde (MCH), com extrato de erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão com extratos de alecrim e chá verde (MPALCH), com extratos de alecrim e erva-mate (MPALER), com extratos de chá verde e erva-mate (MPCHER), de amido de pinhão controle, ou seja, sem extratos (PC), de amido de pinhão com extrato de alecrim (PAL), com extrato de chá verde (PCH), com extrato de erva-mate (PER), nas concentrações de 0,75% e 1,0%.

Figura 18 – Micrografias, com aumento de 400x, obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os filmes desenvolvidos.

11.2.3 Propriedades mecânicas, de barreira ao vapor de água e ópticas

As propriedades mecânicas (resistência à tração, alongação máxima e módulo elástico), de barreira (PVA) e ópticas (opacidade) dos filmes foram avaliados no dia 0 (sem a manteiga orgânica) e no dia 60 (após o contato com a manteiga orgânica), para avaliar se neste período de refrigeração ocorre alguma alteração nas propriedades mecânicas, de barreira e ópticas. São apresentados na Tabela 9.

Os resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água variaram de 5,88 a 8,63 (10^{-6} g/m.dia.Pa). A PVA dos filmes antes e após o armazenamento por 60 dias a 5°C não difere. Os filmes com erva-mate são os únicos que diferem significativamente ($p < 0,05$) dos demais, tanto antes do armazenamento quanto após, reduzindo a PVA. A PVA menor que 8 g/m.dia.Pa caracteriza um material com alta barreira ao vapor de água (BARBOSA et al., 2014).

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes destinados à embalagem de alimentos é um dos principais fatores para o controle da vida de prateleira, pois influencia na perda ou absorção de umidade pelo produto. A manteiga orgânica necessita de baixa permeabilidade ao vapor d'água. Embalagens com permeabilidade ao vapor d'água adequado às características do alimento podem prevenir a deterioração microbiológica ou enzimática, desidratação ou amolecimento, perda de crocância entre outros prejuízos à qualidade do produto embalado (FELLOWS, 2006).

Os fenólicos, presentes nos extratos de alecrim, chá verde e erva mate, devido às estruturas de suas moléculas, podem ter influenciado reduzindo a espessura que pode ter contribuído para reduzir a PVA. De acordo com Sánchez-Gonzalez et al. (2011) o mesmo comportamento foi observado quando polifenóis (óleos essenciais) foram incorporados a filmes de quitosana e hidropilmetilcelulose. Eles relataram que os valores de PVA de filmes com fenólicos diminuiu com o aumento da concentração do agente antioxidante. Olivato et al. (2012) encontrou valores de PVA inferiores aos obtidos no presente estudo ($5,45 \times 10^{-6}$ g/m.dia.Pa), em filmes extrusados de amido de mandioca, PBAT e glicerol (10% m/m).

Diversos estudos têm sido realizados no intuito de avaliar a influência de aditivos na PVA de filmes. Para tanto, são incorporados diferentes compostos,

blendas de materiais, aplicação de substâncias na superfície dos filmes, desenvolvimento de materiais multicamadas, dentre outros métodos (BRANDELERO et al., 2010; PLOG et al., 2011; DIAS et al., 2013).

.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis no dia 0 (sem a manteiga orgânica) e no dia 60 (após o contato durante 60 dias com a manteiga orgânica) com armazenamento refrigerado a 5°C

	Resistência a tração (MPa)		Elongação máxima (%)		Módulo elástico (MPa)		PVA 10 ⁻⁶ (g/m.dia.Pa)		Opacidade (nm/μm)	
DMS	1,79		51,57		7,32		1,60		3,70	
	0	60	0	60	0	60	0	60	0	60
MC	13,67 ± 0,26 ^{Ba}	16,52 ± 0,41 ^{Aa}	706 ± 14 ^{Aab}	522 ± 28 ^{Ba}	79,11 ± 6,09 ^{Ba}	98,19 ± 9,10 ^{Aa}	8,16 ± 0,22 ^{Ab}	8,54 ± 0,19 ^{Ab}	5,09 ± 0,12 ^{Aa}	5,24 ± 0,11 ^{Ac}
PC	14,29 ± 0,16 ^{Bb}	17,62 ± 0,64 ^{Ad}	719 ± 31 ^{Aabc}	527 ± 15 ^{Ba}	68,23 ± 5,21 ^{Bab}	87,08 ± 4,13 ^{Aa}	7,47 ± 0,31 ^{Ab}	8,63 ± 0,11 ^{Bb}	5,25 ± 0,26 ^{Aa}	6,12 ± 0,04 ^{Bb}
MPC	14,05 ± 0,54 ^{Bb}	15,81 ± 0,33 ^{Aa}	688 ± 13 ^{Aabc}	476 ± 8 ^{Bd}	72,21 ± 8,17 ^{Aa}	85,17 ± 10,15 ^{Aa}	7,64 ± 0,17 ^{Ac}	8,78 ± 0,13 ^{Bc}	5,07 ± 0,19 ^{Aa}	6,15 ± 0,17 ^{Bab}
MAL0,5	13,12 ± 0,68 ^{Ba}	15,77 ± 0,76 ^{Aa}	684 ± 21 ^{Aa}	509 ± 14 ^{Ba}	71,13 ± 11,01 ^{Aa}	86,12 ± 6,01 ^{Aa}	7,01 ± 0,11 ^{Aa}	7,42 ± 0,16 ^{Aa}	6,00 ± 0,09 ^{Aa}	6,82 ± 0,05 ^{Ba}
MAL1,0	13,03 ± 0,65 ^{Ba}	15,90 ± 0,99 ^{Aa}	696 ± 26 ^{Aab}	504 ± 25 ^{Ba}	69,26 ± 5,23 ^{Aa}	84,05 ± 3,02 ^{Aa}	7,10 ± 0,2 ^{Aa}	7,61 ± 0,17 ^{Aa}	6,12 ± 0,08 ^{Aa}	6,96 ± 0,14 ^{Ba}
PAL0,5	13,70 ± 0,33 ^{Ba}	16,07 ± 0,40 ^{Aa}	709 ± 37 ^{Aabc}	512 ± 31 ^{Ba}	60,16 ± 8,61 ^{Aab}	76,04 ± 9,01 ^{Aab}	6,76 ± 0,17 ^{Aad}	7,58 ± 0,19 ^{Aa}	6,18 ± 0,13 ^{Aa}	7,17 ± 0,11 ^{Ba}
PAL1,0	13,55 ± 0,47 ^{Ba}	16,93 ± 1,03 ^{Aab}	711 ± 44 ^{Aabc}	514 ± 11 ^{Ba}	61,03 ± 7,45 ^{Aab}	74,06 ± ±10,61 ^{Aab}	6,65 ± 0,14 ^{Ad}	6,89 ± 0,13 ^{Ad}	6,21 ± 0,16 ^{Aa}	7,52 ± 0,24 ^{Ba}
MCH0,5	12,86 ± 0,46 ^{Aa}	14,61 ± 0,38 ^{Aac}	520 ± 18 ^{Ad}	368 ± 24 ^{Bb}	59,96 ± 6,26 ^{Aa}	77,14 ± 10,6 ^{Aa}	7,08 ± 0,12 ^{Aad}	7,34 ± 0,25 ^{Aa}	9,80 ± 0,14 ^{Ab}	10,53 ± 0,01 ^{Bd}
MCH1,0	12,85 ± 0,12 ^{Aa}	14,83 ± 1,68 ^{Aabc}	523 ± 22 ^{Ad}	371 ± 16 ^{Bb}	59,26 ± 4,37 ^{Aa}	76,00 ± 7,21 ^{Aa}	7,15 ± 0,2 ^{Aad}	7,56 ± 0,22 ^{Aa}	10,00 ± 0,15 ^{Ab}	10,86 ± 0,35 ^{Be}
PCH0,5	13,12 ± 0,12 ^{Aa}	15,04 ± 1,26 ^{Aabc}	554 ± 24 ^{Ade}	386 ± 27 ^{Bc}	41,32 ± 5,64 ^{Ab}	57,00 ± 8,08 ^{Ab}	6,81 ± 0,21 ^{Ad}	6,98 ± 0,18 ^{Ad}	9,94 ± 0,13 ^{Ab}	10,77 ± 0,25 ^{Be}
PCH1,0	13,43 ± 0,25 ^{Aa}	15,03 ± 0,61 ^{Aabc}	568 ± 2 ^{Ade}	397 ± 1 ^{Bbc}	40,17 ± 9,12 ^{Ab}	55,67 ± ±11,12 ^{Ab}	6,79 ± 0,19 ^{Ad}	6,76 ± 0,15 ^{Ad}	9,78 ± 0,05 ^{Ab}	10,67 ± 0,43 ^{Bde}
MER0,5	12,05 ± 0,22 ^{Aa}	13,31 ± 0,27 ^{Ac}	614 ± 33 ^{Aaef}	482 ± 16 ^{Bad}	60,13 ± 8,13 ^{Aa}	79,00 ± ±11,00 ^{Aa}	6,38 ± 0,26 ^{Ad}	6,43 ± 0,21 ^{Ab}	5,88 ± 0,21 ^{Aa}	6,92 ± 0,05 ^{Baf}
MER1,0	12,05 ± 0,22 ^{Aa}	13,13 ± 0,47 ^{Acde}	618 ± 27 ^{Aabef}	487 ± 27 ^{Bad}	74,35 ± 4,34 ^{Aac}	82,33 ± 9,19 ^{Aa}	6,56 ± 0,2 ^{Ad}	6,79 ± 0,12 ^{Ad}	5,92 ± 0,10 ^{Aa}	7,20 ± 0,25 ^{Baf}
PER0,5	12,76 ± 0,12 ^{Aa}	14,22 ± 0,4 ^{Aacde}	622 ± 30 ^{Aabef}	414 ± 16 ^{Bbcd}	50,12 ± 5,16 ^{Aa}	67,00 ± 3,11 ^{Aa}	6,34 ± 0,19 ^{Ad}	6,38 ± 0,09 ^{Ab}	6,20 ± 0,03 ^{Aa}	7,03 ± 0,08 ^{Baf}
PER1,0	12,79 ± 0,13 ^{Aa}	14,31 ± 0,76 ^{Aacde}	623 ± 24 ^{Aabef}	409 ± 13 ^{Bbcd}	50,34 ± 9,18 ^{Aa}	66,33 ± 12,01 ^{Aa}	6,33 ± 0,22 ^{Ad}	6,376 ± 0,14 ^{Ab}	6,25 ± 0,09 ^{Aa}	6,99 ± 0,04 ^{Baf}

(continua)										
	Resistência a tração (MPa)		Elongação máxima (%)		Módulo elástico (MPa)		PVA 10 ⁻⁶ (g/m.dia.Pa)		Opacidade (nm/μm)	
DMS	1,79		51,57		7,32		1,60		3,70	
	0	60	0	60	0	60	0	60	0	60
MPALCH0,75	13,15 ± 0,13 ^{Aa}	15,25 ± 0,19 ^{Aabce}	615 ± 18 ^{Aae}	416 ± 26 ^{Bbcd}	60,15 ± 10,12 ^{Aa}	72,19 ± 12,66 ^{Aa}	7,01 ± 0,24 ^{Aa}	7,49 ± 0,26 ^{Aa}	8,56 ± 0,2 ^{Ab}	9,02 ± 0,08 ^{Ag}
MPALCH0,75	13,74 ± 0,34 ^{Aa}	15,25 ± 0,19 ^{Aabce}	614 ± 34,50 ^{Aae}	415 ± 14 ^{Bbcd}	59,76 ± 5,97 ^{Aa}	72,01 ± 6,51 ^{Aa}	7,02 ± 0,14 ^{Aa}	7,28 ± 0,16 ^{Aa}	8,69 ± 0,12 ^{Ab}	8,79 ± 0,15 ^{Ag}
MPALCH0,75	13,88 ± ±0,27 ^{Aa}	15,25 ± 0,65 ^{Aabce}	611 ± 24,13 ^{Aae}	420 ± 18 ^{Bbcd}	55,07 ± 9,01 ^{Aa}	72,23 ± 14,5 ^{Aa}	7,02 ± 0,06 ^{Aa}	6,82 ± 0,23 ^{Aa}	8,67 ± 0,11 ^{Ab}	8,62 ± ±0,19 ^{Ag}
MPALER0,75	12,02 ± 0,12 ^{Aa}	13,05 ± 1,47 ^{Acde}	663 ± 29 ^{Aabcf}	446 ± 18 ^{Babcd}	62,34 ± 4,06 ^{Aa}	76,11 ± 8,5 ^{Aa}	6,72 ± 0,21 ^{Aad}	6,99 ± 0,27 ^{Ad}	8,56 ± 0,18 ^{Ab}	9,26 ± 0,05 ^{Bh}
MPALER0,75	12,89 ± 0,46 ^{Aa}	14,00 ± 0,75 ^{Acde}	662,74 ± 24 ^{Aabcf}	444 ± 21 ^{Babcd}	60,73 ± 8,03 ^{Aa}	75,9 ± 5,51 ^{Aa}	6,75 ± 0,24 ^{Aad}	6,61 ± 0,18 ^{Ad}	8,69 ± 0,07 ^{Ab}	9,17 ± 0,09 ^{Bh}
MPALER0,75	11,66 ± 0,23 ^{Aa}	13,88 ± 1,05 ^{Acde}	662,88 ± 19 ^{Aabcf}	401 ± 26 ^{Babcd}	58,02 ± 5,64 ^{Aa}	76,11 ± 7,01 ^{Aa}	6,79 ± 0,14 ^{Aad}	6,68 ± 0,21 ^{Ad}	8,67 ± 0,12 ^{Ab}	9,34 ± 0,11 ^{Bh}
MPERCH0,75	12,3 1 ± 0,12 ^{Ba}	14,76 ± 0,45 ^{Aacde}	666 ± 23 ^{Aabcf}	439 ± 20 ^{Babcd}	60,24 ± 7,03 ^{Aa}	71,02 ± 8,51 ^{Aa}	6,78 ± 0,12 ^{Aad}	7,02 ± 0,16 ^{Ad}	6,41 ± 0,11 ^{Aa}	7,25 ± 0,01 ^{Baf}
MPERCH0,75	12,03 ± 0,19 ^{Ba}	14,72 ± 0,64 ^{Aacde}	665,89 ± 29 ^{Aabcf}	411 ± 12 ^{Babcd}	59,06 ± 6,15 ^{Aa}	70,89 ± 9,03 ^{Aa}	6,74 ± 0,06 ^{Aad}	6,97 ± 0,20 ^{Ad}	6,39 ± 0,14 ^{Aa}	7,36 ± 0,16 ^{Baf}
MPERCH0,75	11,76 ± 0,37 ^{Ba}	14,69 ± 0,72 ^{Aacde}	665,78 ± 31 ^{Aabcf}	403 ± 16 ^{Babcd}	60,78 ± 4,15 ^{Aa}	70,99 ± 10,54 ^{Aa}	6,75 ± 0,14 ^{Aad}	7,19 ± 0,17 ^{Ad}	6,54 ± 0,13 ^{Aa}	7,41 ± 0,14 ^{Baf}

¹Valores médios com desvio padrão. ²Pela ANOVA e pelo teste de Tukey, letras maiúsculas iguais na mesma linha significam que não há diferença significativa com relação ao tempo de estocagem e letras minúsculas iguais na mesma coluna significam que não há diferença significativa entre as amostras, em nível de confiança de 95%. Filmes de amido de mandioca controle, ou seja, sem extratos (MC), de amido de mandioca com extrato de alecrim (MAL), com extrato de chá verde (MCH), com extrato de erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão controle, ou seja, sem extratos (MPC), de amidos de mandioca e pinhão com extratos de alecrim e chá verde (MPALCH), com extratos de alecrim e erva-mate (MPALER), com extratos de chá verde e erva-mate (MPCHER), de amido de pinhão controle, ou seja, sem extratos (PC), de amido de pinhão com extrato de alecrim (PAL), com extrato de chá verde (PCH), com extrato de erva-mate (PER), nas concentrações de 0,5%, 0,75% e 1,0%. ³Pontos centrais.

Dentre os principais fatores provocadores de deterioração dos alimentos durante o carregamento/descarregamento, transporte e estocagem estão danos devidos impactos, vibração, compressão ou abrasão. Por conta disso as propriedades mecânicas dos materiais das embalagens são tão importantes (FELLOWS, 2006).

Ali Dadfar et al. (2011), avaliaram nanocompósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) incorporados de argila organofílica utilizando o copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) como compatibilizante, o qual reduziu a cristalinidade da matriz polimérica do PEBD, demonstrando como os aditivos influem na estrutura dos polímeros.

Os filmes obtidos neste estudo com os extratos (alecrim, chá verde e erva-mate) apresentaram valores menores de resistência à tração, alongação máxima, módulo elástico e permeabilidade ao vapor de água em relação ao controle, conforme observa-se na Tabela 9. De acordo com Ângelo e Jorge (2007) os compostos fenólicos com anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos podem não interagir com a matriz polimérica de amido. E ainda, os pesquisadores Pelissari, Yamashita, Grossmann e Pineda (2009) verificaram que a adição de óleo essencial de orégano causou uma redução na tração dos filmes, provavelmente devido a um efeito plastificante como constatado nos estudos efetuados. Outros autores também relataram resultados semelhantes para filmes de amido de mandioca com polpa de manga e acerola (SOUZA et al., 2012); com polpa de acerola e extrato de erva-mate (SOTHORNVIT e RODSAMRAN, 2008; WANG et al., 2011); com sacarose e açúcar invertido (VEIGA-SANTOS et al., 2005, 2007).

Os dados submetidos a análise estatística mostraram que os filmes PAL0,5; PAL1,0; MAL0,5; MAL1,0; MPERCH0,75 diferiram significativamente ($p < 0,05$) em relação a resistência a tração do filme antes e após o armazenamento da manteiga orgânica a 5 °C por 60 dias. Isto pode ter ocorrido devido ao efeito plastificante e absorção de umidade dos extratos incorporados aos filmes.

Todos os filmes diferiram significativamente ($p < 0,05$) em relação a alongação máxima antes e após o armazenamento a 5 °C por 60 dias. Entre os filmes com extrato antes do armazenamento da manteiga orgânica: MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5 e PCH1,0 e após os 60 dias: MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5; PCH1,0; PER0,5; PER1,0 e MPALCH0,75 diferiram significativamente entre si.

Em relação ao módulo elástico, todos os filmes são iguais antes e após o armazenamento a 5°C por 60 dias.

Com exceção do MPALCH0,75 todos os filmes diferiram significativamente ($p < 0,05$), em relação a opacidade dos filmes antes e após o armazenamento da manteiga orgânica a 5°C por 60 dias. Filmes a base de amido podem apresentar certa opacidade e ao serem misturados com outros materiais, como os plastificantes, sofrem reações que podem resultar em mudanças de cor e na transparência (WANG et al., 2012), conforme observado no presente trabalho (Figura 19). A opacidade também pode ser resultado da variação de temperatura na matriz da extrusora. O aumento da temperatura na matriz favoreceu a saída de água da formulação, na forma de vapor, provocando expansão e formação de pequenas bolhas de ar, o que aumentou a opacidade do filme. Portanto, as condições de processo e os componentes da formulação influenciam a opacidade dos filmes, bem como as propriedades de resistência a tração, alongação máxima, módulo elástico e PVA. Em filmes produzidos por extrusão sopra, o alongamento biaxial do material fundido favoreceu a formação de zonas cristalinas, que podem reduzir a transparência dos filmes (OLIVATO et al., 2012), o que provavelmente também ocorreu nesta pesquisa.

No dia 0 (sem a manteiga orgânica), os filmes controles tiveram os maiores módulos elásticos em relação aos seus respectivos filmes com extratos; no dia 60 (após o contato durante 60 dias com a manteiga orgânica) com armazenamento refrigerado a 5 °C o módulo elástico de todos os filmes aumentou. Em geral, a resistência à tração dos filmes, o módulo elástico, a permeabilidade ao vapor de água e a opacidade aumentaram e a alongação máxima diminuiu durante o armazenamento refrigerado com manteiga, devido a interação da manteiga com o filme. Segundo o módulo elástico, os filmes tornaram-se mais rígidos muito provavelmente devido ao processo de recristalização ou a retrogradação do amido, ou seja, perda de umidade.

Neste trabalho obteve-se resultados similares aos de Siripatrawan e Harte (2010) para os filmes de quitosana com chá verde (0 a 5%) e glicerol, constataram que o extrato de chá verde não alterou os valores de tensão e deformação dos filmes.

11.2.4 Avaliação da cor

Os resultados da análise de cor apresentados na Tabela 10 e Figura 19 mostram que a variação do tipo e concentração de extrato e da fonte de amido proporcionou diferença na coloração e na intensidade das cores dos filmes.

Observa-se que para o parâmetro L^* os filmes com extratos não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) na luminosidade em relação aos respectivos controles. A maior luminosidade foi alcançada pelo filme controle de amido de mandioca MC, este filme é o mais claro, devido ao teor de amilose e amilopectina e por não conter extrato que influencia na coloração.

Tabela 10 – Caracterização dos parâmetros de cor quanto ao sistema Cie Lab dos filmes biodegradáveis, no tempo zero.

	MAL 0,5	MAL 1,0	PAL 0,5	PAL 1,0	MCH 0,5	MCH 1,0	PCH 0,5	PCH 1,0	MER 0,5	MER 1,0	MC	PC
L	88,74± 0,21 ^{a**}	87,76± 0,65 ^a	86,30± 0,22 ^{bc}	85,45± 0,85 ^{bd}	80,97± 0,75 ^e	81,05± 0,15 ^e	82,41± 0,22 ^f	83,44± 0,54 ^f	85,91± 0,35 ^{cghij}	86,12± 0,35 ^{odl}	91,64± 0,23 ^b	89,20± 0,15 ^b
a*	-3,98± 0,04 ^a	-4,02± 0,31 ^a	-6,89± 0,04 ^b	-7,76± 0,23 ^e	-7,13± 0,03 ^b	-7,10± 0,06 ^b	-7,20± 0,08 ^b	-7,21± 0,41 ^b	-5,10± 0,22 ^c	-5,01± 0,28 ^c	-2,07± 0,15 ^f	-2,59± 0,19 ^f
b*	25,66± 4,34 ^f	29,03± 0,22 ^b	38,22± 0,51 ^c	39,41± 1,43 ^c	66,45± 0,56 ^e	66,10± 0,57 ^e	66,47± 0,55 ^e	67,17± 0,50 ^e	27,12± 0,29 ^a	27,35± 0,30 ^a	21,16± 0,50 ⁱ	24,74± 0,43 ⁱ
ΔE	5,68± 0,70 ^e	8,99± 4,48 ^{ef}	14,44± 1,32 ^{cd}	16,00± 0,75 ^c	46,44± 0,76 ^a	46,80± 0,73 ^a	42,38± 0,67 ^g	43,22± 0,29 ^g	8,64± 0,19 ^f	8,96± 0,18 ^f	--	--
	PER 0,5	PER 1,0	MPALCH 0,75 ¹	MPALCH 0,75 ¹	MPALCH 0,75 ¹	MPALER 0,75 ¹	MPALER 0,75 ¹	MPALER 0,75 ¹	MPERC H 0,75 ¹	MPERC H 0,75 ¹	MPERC H 0,75 ¹	MPC
L	85,30± 0,35 ^{bg}	85,16± 0,23 ^{bh}	85,32± 0,41 ^b	84,78± 0,74 ^b	86,01± 0,25 ^{bi}	86,35± 0,11 ^{bj}	85,30± 0,24 ^b	86,55± 0,23 ^b	85,15± 0,16 ^b	85,14± 0,65 ^b	86,55± 0,23 ^{bl}	89,09± 0,27 ^b
a*	-5,56± 0,22 ^c	-5,45± 0,21 ^c	-5,98± 0,02 ^d	-6,01± 0,22 ^d	-6,00± 0,16 ^d	-5,54± 0,09 ^c	-5,41± 0,11 ^c	-6,12± 0,06 ^d	-6,01± 0,12 ^d	-6,00± 0,13 ^d	-5,98± 0,13 ^d	-2,42± 0,11 ^f
b*	28,44± 0,28 ^g	29,24± 0,44 ^b	49,82± 1,09 ^d	50,01± 0,12 ^d	49,77± 0,18 ^d	39,59± 0,15 ^c	40,26± 0,44 ^c	40,55± 1,30 ^c	50,01± 0,21 ^d	49,82± 0,51 ^d	49,77± 0,07 ^d	23,58± 0,24 ⁱ
ΔE	6,09± 0,15 ^e	6,74± 0,71 ^e	26,75± 0,34 ^b	27,02± 0,33 ^b	26,61± 1,23 ^b	16,54± 0,19 ^h	17,36± 1,02 ^d	17,55± 0,26 ^d	26,96± 0,13 ^b	26,78± 0,53 ^b	26,55± 0,96 ^b	--

**Letras minúsculas iguais na mesma linha significam que não há diferença significativa entre as amostras, em nível de confiança de 95%.

±DP: desvio padrão. DMS L = 8,47; DMS a* = 2,81; DMS b* = 0,92; ΔE = 14,27. Filmes de amido de mandioca controle, ou seja, sem extratos (MC), de amido de mandioca com extrato de alecrim (MAL), com extrato de chá verde (MCH), com extrato de erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão controle, ou seja, sem extratos (MPC), de amidos de mandioca e pinhão com extratos de alecrim e chá verde (MPALCH), com extratos de alecrim e erva-mate (MPALER), com extratos de chá verde e erva-mate (MPCHER), de amido de pinhão controle, ou seja, sem extratos (PC), de amido de pinhão com extrato de alecrim (PAL), com extrato de chá verde (PCH), com extrato de erva-mate (PER), nas concentrações de 0,5%, 0,75% e 1,0%. ¹Pontos centrais. a*+ (vermelho); a*- (verde); b*+ (amarelo); b*- (azul); L=100 (branco); L=0 (preto)

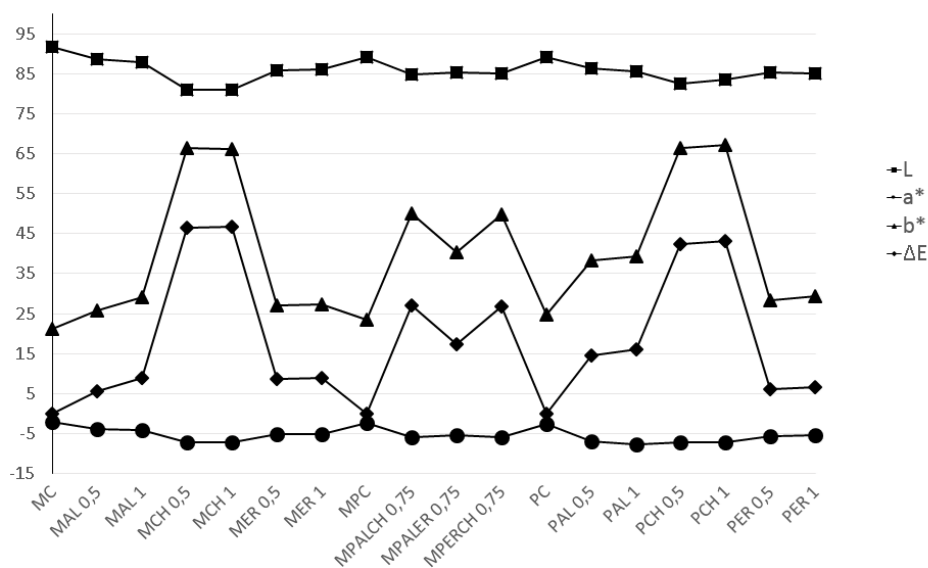


Figura 19 – Representação gráfica dos parâmetros de cor quanto ao sistema Cie Lab dos filmes biodegradáveis, no tempo zero.

L = luminosidade; a* = croma a; b* = croma b; ΔE = diferença de cor.

Para o croma a* constata-se que todos os filmes com extrato tenderam para o verde, uma vez que os extratos adicionados possuem coloração verde (extrato de alecrim, erva-mate e chá verde), diferindo significativamente ($p < 0,05$) dos respectivos controles. Os filmes que mais tenderam para o verde foram MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5 e PCH1,0, mas não diferiram significativamente ($p < 0,05$) entre si. Os filmes elaborados com pinhão apresentaram coloração mais intensa (verde/amarela), provavelmente devido a influência da composição do amido na interação com o extrato.

Para o croma b* observa-se que todas as formulações tenderam para o amarelo, devido à coloração dos amidos. A maior intensidade da cor amarela foi alcançada pelos filmes MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5 e PCH1,0 que não diferiram significativamente ($p < 0,05$) entre si. A formulação menos amarela foi a MAL0,5, todos os filmes diferiram significativamente ($p < 0,05$) dos respectivos controles.

Comparando as concentrações dos filmes 0,5 e 1,0% não houve diferença significativa entre os filmes com mesmo amido e extrato (exemplo MAL0,5 e MAL1,0) para o parâmetro de diferença de cor (ΔE^*). Os filmes MCH0,5 e MCH1,0 apresentaram maior diferença de cor em relação ao controle MC. A menor diferença de cor foi apresentada MAL0,5 demonstrando a menor influência do extrato de alecrim na determinação da cor dos filmes.

Todos os filmes obtidos neste trabalho apresentaram-se opacos. É importante ressaltar que durante o processo de gelatinização do amido ocorre mudança na coloração devido à perda da estrutura e cristalinidade dos grânulos de amido, tornando-se gel com certa opacidade. Para Silva et al. (2007), os filmes obtidos com amido de milho, amido de batata e amido de mandioca também apresentaram-se opacos. Verificou-se efeito significativo das fontes de amido sobre a diferença de cor dos filmes e não significativo para concentração e interação entre concentração e fonte de amido. Os filmes de amido de mandioca apresentaram maior coloração que os filmes de amido de milho e filmes de amido de batata, independente da concentração utilizada.

11.2.5 Superfície de resposta - SR

Para comparar os filmes desenvolvidos neste trabalho, pelo planejamento experimental (Tabela 6), os dados experimentais obtidos para parâmetros* de caracterização dos filmes (*como: espessura – Tabela 8; resistência à tração, alongação máxima, módulo elástico, PVA e opacidade – Tabela 9; luminosidade, croma a^* , croma b^* e diferença de cor – Tabela 10) foram submetidos a ANOVA. Como são três planejamentos experimentais são apresentados três análises separadamente, comparando os filmes com extrato de alecrim (MAL0,5; MAL1,0; PAL0,5; PAL1,0; MPALCH0,75) com os de erva-mate (MER0,5; MER1,0; PER0,5; PER1,0; MPERCH0,75); os filmes com extrato de alecrim com os de chá verde (MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5; PCH1,0; MPALCH0,75); e os filmes com extrato de erva-mate com os de chá verde. Esses filmes todos são no tempo 0 (zero), ou seja, antes do armazenamento desses filmes em ambiente refrigerado.

Primeiro, com os valores de $F_{\text{calculado}}$ (Tabela 11), determinou-se quais parâmetros foram significativos para influenciar a comparação entre os filmes.

A Tabela 11 mostra os dados da ANOVA para os parâmetros de caracterização dos filmes com alecrim e chá verde. A regressão é representada pelas variáveis independentes: concentrações (0,5; 0,75 e 1,0%), tipo de extrato (alecrim e/ou chá verde) e fonte de amido (mandioca e/ou pinhão). Observa-se que a espessura, a alongação máxima, a luminosidade, o croma b^* e a diferença de cor apresentaram o valor de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão maior que o valor do F_{tabelado} e o valor de $F_{\text{calculado}}$ para a falta de ajuste menor que o valor do F_{tabelado} , viabilizando a

geração de modelos de regressão (Tabela 12) que predizem o comportamento dessas propriedades, bem como suas respectivas superfícies de respostas (Figura 21).

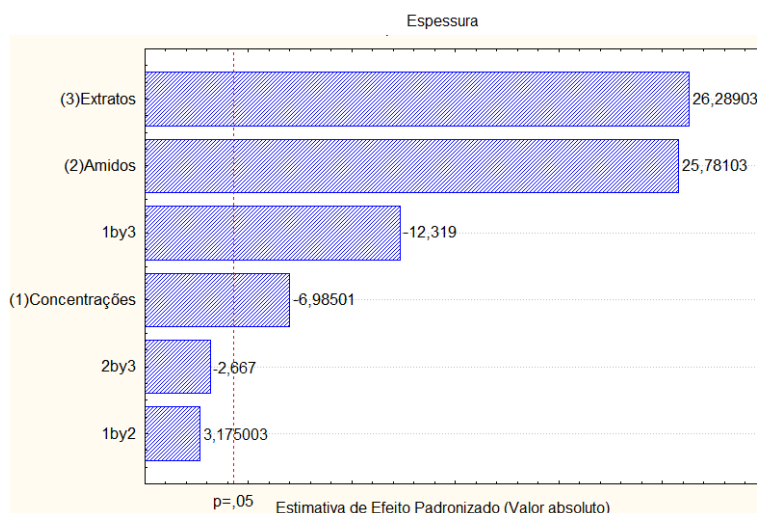
Tabela 11 - ANOVA para os parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de alecrim e com chá verde, no tempo zero

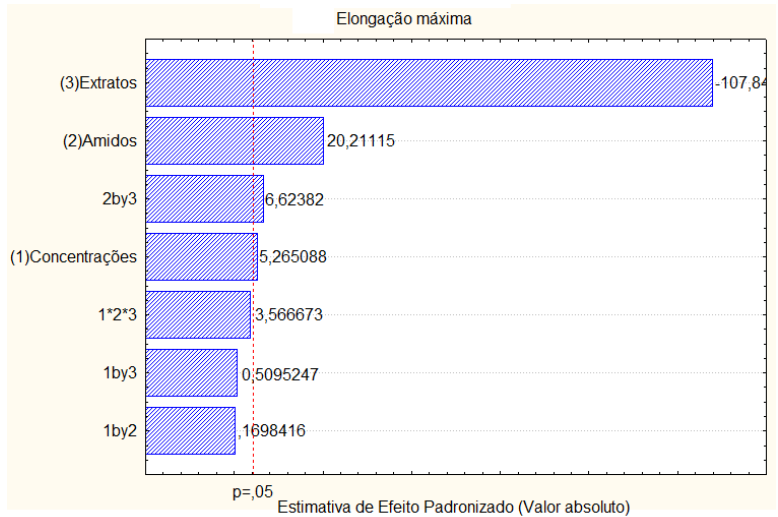
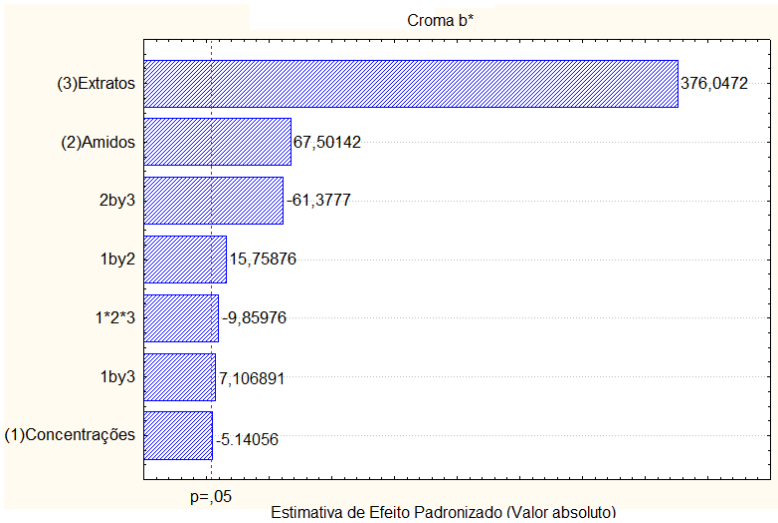
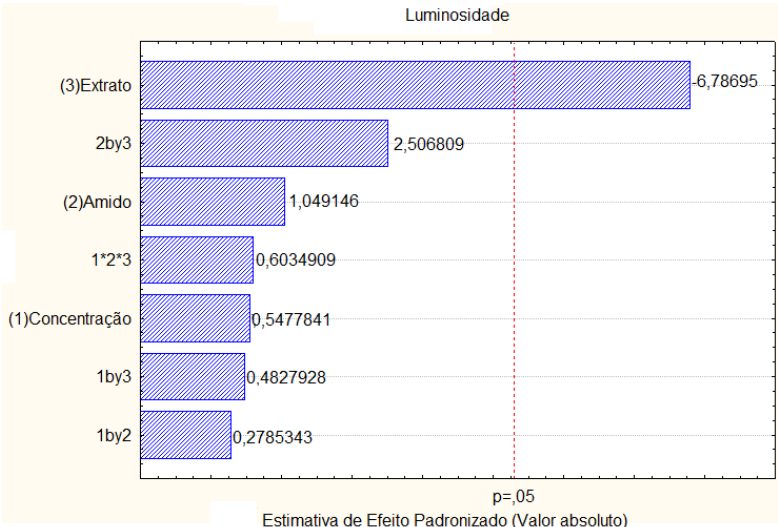
Parâmetros Filmes com extrato de alecrim e com chá verde*	Fonte de variação	F_{calc}	F_{tab}
Espessura	Regressão	488,00	4,46
	Falta de ajuste	2,91	9,01
Resistência a tração	Regressão	112,14	4,46
	Falta de ajuste	321,75	9,01
Elongação máxima	Regressão	1685,72	4,46
	Falta de ajuste	8,03	9,01
Módulo elástico	Regressão	1403,85	4,46
	Falta de ajuste	53,03	9,01
Permeabilidade ao vapor d'água	Regressão	25,73	4,46
	Falta de ajuste	307,04	9,01
Luminosidade	Regressão	73,98	4,46
	Falta de ajuste	2,03	9,01
Croma a*	Regressão	171,03	4,46
	Falta de ajuste	422,19	9,01
Croma b*	Regressão	249188,90	4,46
	Falta de ajuste	0,12	9,01
Diferença de cor	Regressão	977,78	4,46
	Falta de ajuste	7,33	9,01
Opacidade	Regressão	163,23	4,46
	Falta de ajuste	38,29	9,01

Pelo gráfico de pareto (Figura 20) verifica-se quais fatores (entre (1) concentração dos extratos: 0,5% e 1,0%; (2) fonte de amido: amido de mandioca e amido de pinhão e (3) tipo de extrato: alecrim e erva-mate ou alecrim e chá verde ou erva-mate e alecrim) possuem interferência significativa nos parâmetros analisados. O gráfico de pareto do parâmetro espessura (Figura 20 – Espessura), por exemplo, diz que o tipo do extrato influencia na espessura do filme e pela superfície de resposta (Figura 20 – Espessura) é possível avaliar qual extrato diminui a espessura dos filmes biodegradáveis. Portanto uma forma de representação complementa a

outra. Analisando os gráficos de Pareto (Figura 20 - Espessura) observa-se que para a espessura dos filmes com extrato de alecrim e chá verde, há uma interação positiva entre o tipo do extrato e a fonte do amido ($p < 0,05$). Entre (1) concentração do extrato e (3) tipo do extrato há uma interação negativa ($p < 0,05$), ou seja, o aumento na concentração de extrato promove a diminuição na espessura do filme, conforme observado na Tabela 8. Conforme Sobral (2000); Pelissari et al. (2009) e Olivato et al. (2012) em filmes com amidos de mandioca e inhame a presença de extratos diminuiu a espessura dos filmes pela interação dos compostos fenólicos com a estrutura do amido. O tipo de extrato (3) e a fonte de amido (2) também podem variar a espessura do filme, pela superfície de resposta é possível avaliar qual extrato e qual amido diminuem a espessura dos filmes biodegradáveis, conforme pode ser observado na Figura 20.

Para a luminosidade (Figura 20) apenas o tipo do extrato foi significativo negativo. Para o croma b^* , todos os termos foram significativos ($p < 0,05$), sendo o tipo de extrato e da fonte de amido significativo positivo e a concentração de extrato significativo negativo, ou seja, com o aumento do extrato os filmes ficaram menos amarelo (+b), como os extratos são verdes, isso era esperado. Para a diferença de cor, a fonte de amido e o tipo de extrato tem interferência significativa positiva.





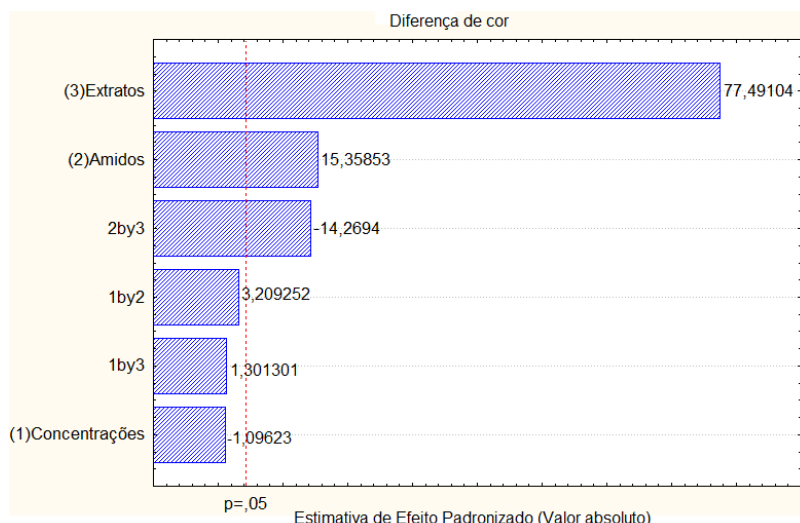


Figura 20 - Gráficos de Pareto dos parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de alecrim e chá verde, nas concentrações de 05% e 1,0%, no tempo zero

Observando as superfícies de resposta (Figura 21 - Espessura) geradas para os filmes com extrato de alecrim e com extrato de chá verde, constata-se que os filmes mais espessos são obtidos com maiores concentrações dos extratos de chá verde. Os filmes com maior alongação (Figura 21) são obtidos com amido de pinhão e para o extrato de alecrim. Os filmes mais luminosos são obtidos com amido de mandioca e extrato de alecrim, independente da concentração deste. O croma b^* e a diferença de cor maiores para o amido de pinhão com chá verde. Portanto, comparando os filmes de amido de pinhão e/ou de mandioca com extrato de alecrim e de chá verde, os filmes MAL0,5 e MAL1,0 são mais finos do que os com extrato de chá verde e mais luminosos que os com amido de pinhão e extrato de chá verde; e o filme de PAL0,5 e PAL1,0 apresentam maior alongação que os filmes com amido de mandioca e extrato de chá verde.

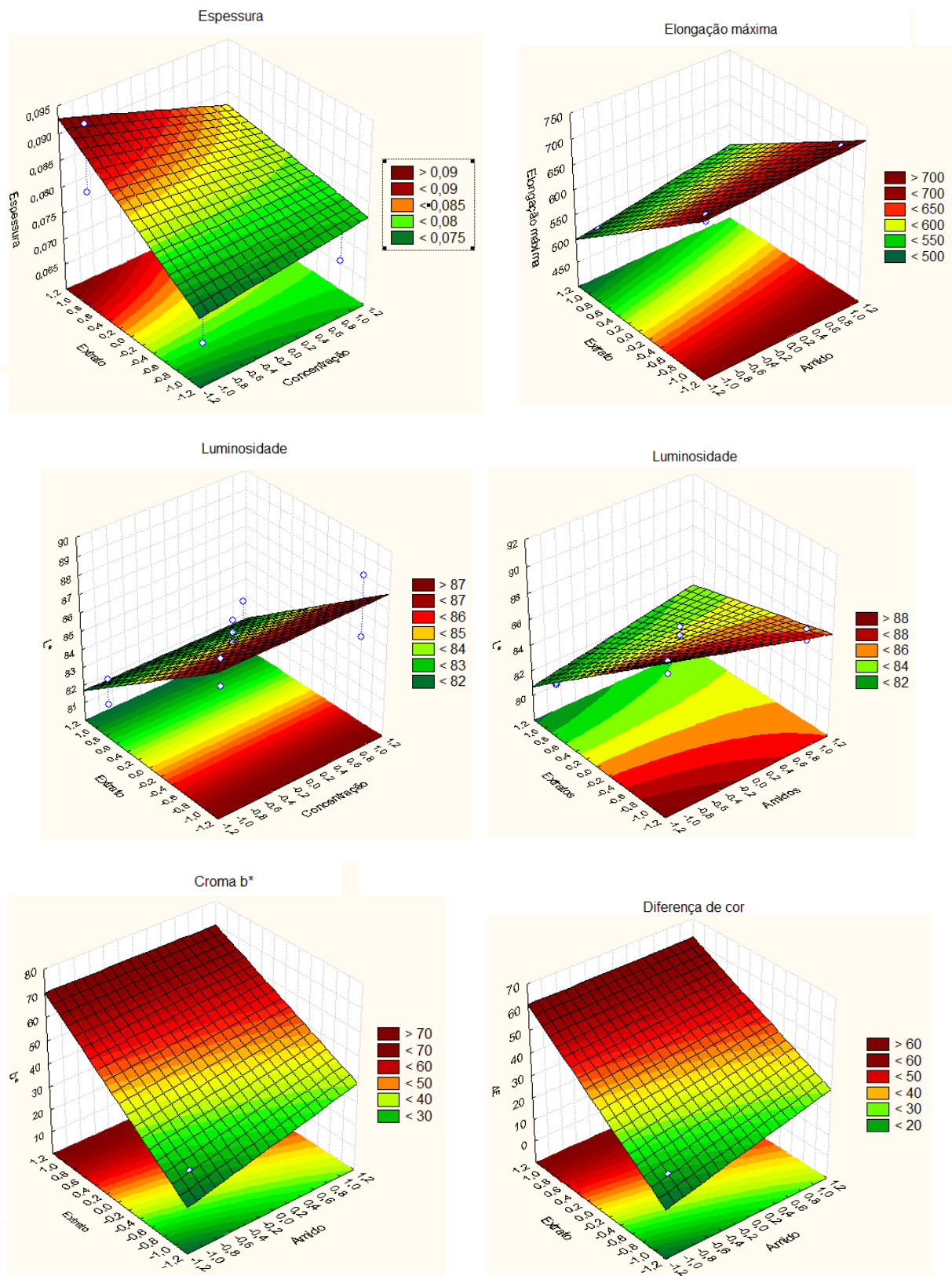


Figura 21 – Superfície de resposta dos parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de alecrim e chá verde, nas concentrações de 0,5% e 1,0%, no tempo zero

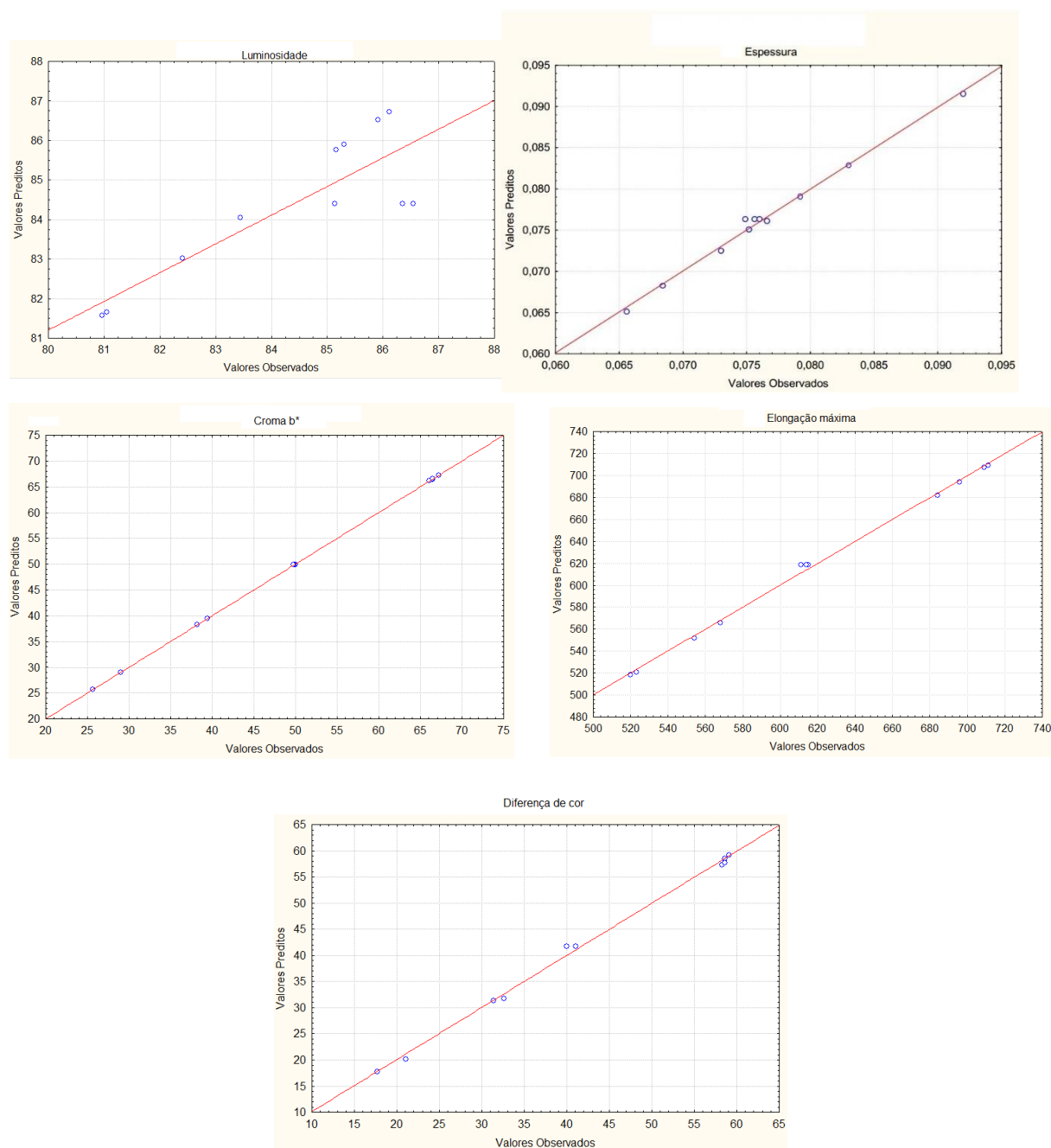
+1,2 = amido de pinhão; extrato de chá verde; 1,0%

-1,2 = amido de mandioca; extrato de alecrim; 0,5%

Tabela 12 - Modelos de regressão gerados pelo software Statística 7.0 para os filmes com extratos de alecrim e chá verde, no tempo zero

Parâmetros	Equação	R ²
Espessura	$z=0,0763-0,0014x+0,0052y-0,0024xy+0,0051$	0,99262
Elongação máxima	$z=618,6364+14,8750x-79,3750y+4,8750xy+3,8750$	0,99763
Luminosidade	$z=84,7489-2,5475y+1,0725xy+0,155$	0,89659
Croma b*	$z=49,8286+3,0037x+16,7337y+0,7012x-2,7312xy-0,2287$	0,99998
Diferença de cor	$z=41,6760+3,2652x+16,4747y-3,0337xy-0,2330$	0,99593

Na Figura 22 se pode verificar a correlação entre os valores obtidos experimentalmente e os valores gerados através do modelo de regressão (Tabela 12) para os parâmetros pelo software Statística 7.0., é possível observar que os dados experimentais obtidos para a espessura, a elongação máxima, o croma b* e a diferença de cor estão bem próximos da reta, que representa os valores gerados pelo modelo de regressão, portanto os modelos estão melhores ajustados aos dados experimentais, maior R². Enquanto que para a luminosidade os valores obtidos experimentalmente se afastaram um pouco da reta, conforme o que foi dito para os dados da Tabela 10, devido as amostras de filmes apresentarem maior diferença de luminosidade entre si, pois os filmes de amido de mandioca, com extrato de alecrim a 0,5% são mais luminosos que os filmes de amido de pinhão com extrato de chá verde a 1,0%.



(R^2 conforme Tabela 12)

Figura 22 - Gráfico dos valores experimentais versus valores gerados através do modelo de regressão para os parâmetros dos filmes com extrato de alecrim e com chá verde, no tempo zero

Primeiro, com os valores de $F_{\text{calculado}}$ (Tabela 13), determinou-se quais parâmetros foram significativos para influenciar a comparação entre os filmes.

A Tabela 13 mostra os dados da análise ANOVA para os parâmetros de caracterização dos filmes com alecrim e erva-mate. A regressão é representada pelas variáveis independentes: concentrações (0,5; 0,75 e 1,0%), tipo de extrato (alecrim e/ou erva-mate) e fonte de amido (mandioca e/ou pinhão). Observa-se que

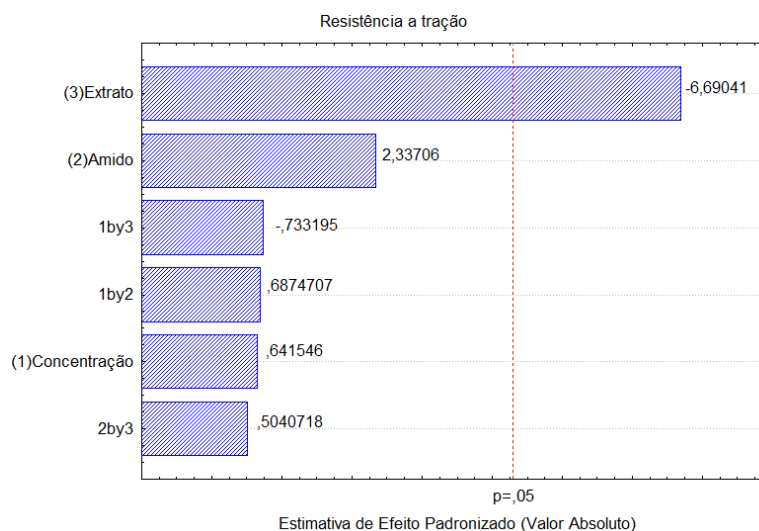
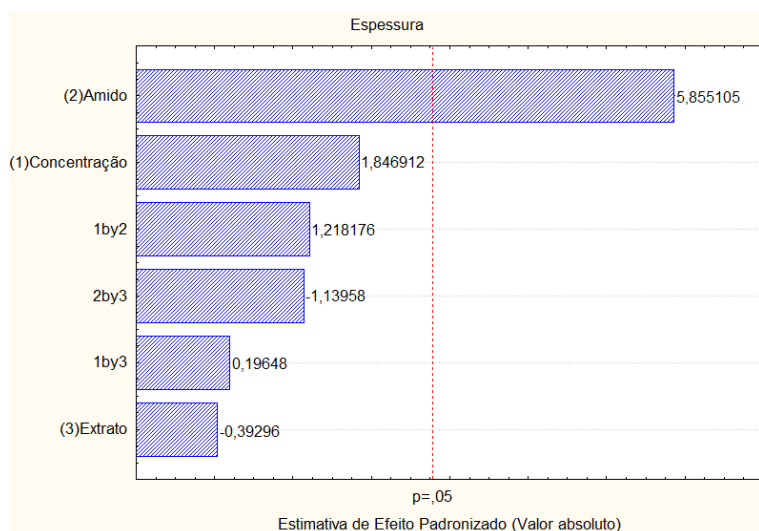
a espessura, a resistência a tração, a permeabilidade ao vapor de água e a luminosidade apresentaram o valor de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão maior que o valor do F_{tabelado} e o valor de $F_{\text{calculado}}$ para a falta de ajuste menor que o valor do F_{tabelado} , viabilizando a geração de modelos de regressão (Tabela 14) que predizem o comportamento dessas propriedades, bem como suas respectivas superfícies de respostas (Figura 24).

Tabela 13 - ANOVA para os parâmetros de caracterização dos filmes com extrato alecrim e de erva-mate, no tempo zero

Propriedades Filmes com extrato de alecrim e com erva-mate*	Fonte de variação	F_{calc}	F_{tab}
Espessura	Regressão	199,96	4,46
	Falta de ajuste	3,35	9,01
Resistência a tração	Regressão	12,80	4,46
	Falta de ajuste	4,27	9,01
Elongação máxima	Regressão	1098,01	4,46
	Falta de ajuste	29,63	9,01
Módulo elástico	Regressão	2466,37	4,46
	Falta de ajuste	397,08	9,01
Permeabilidade ao vapor d'água	Regressão	173,64	4,46
	Falta de ajuste	7,02	9,01
Luminosidade	Regressão	14,25	4,46
	Falta de ajuste	1,83	9,01
Croma a*	Regressão	78,72	4,46
	Falta de ajuste	686,21	9,01
Croma b*	Regressão	0,94	4,46
	Falta de ajuste	406,14	9,01
Diferença de cor	Regressão	1,37	4,46
	Falta de ajuste	536,62	9,01
Opacidade	Regressão	163,23	4,46
	Falta de ajuste	38,29	9,01

Analisando os gráficos de Pareto (Figura 23) para os filmes com extratos de alecrim e erva-mate observa-se que para a espessura do filme, e fonte de amido ocorre interação positiva ($p < 0,05$).

Quanto à resistência à tração no tipo de extrato ocorre interação negativa ($p < 0,05$). Para a permeabilidade ao vapor de água na fonte de amido (amido de pinhão e amido de mandioca) ocorre interação negativa. Para a luminosidade todas as variáveis foram não significativos ($p < 0,05$).



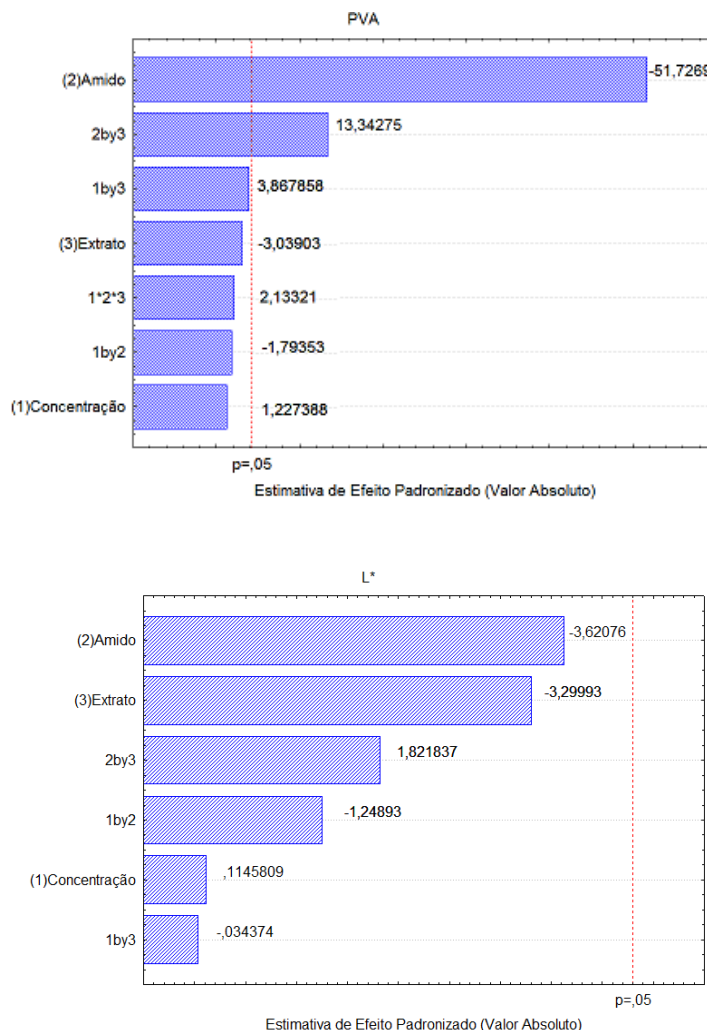


Figura 23 - Gráficos de Pareto dos parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de alecrim e com erva-mate, nas concentrações de 0,5% e 1,0%, no tempo zero

Observando as superfícies de resposta (Figura 24) geradas para os filmes com alecrim e erva-mate, constata-se que os filmes mais espessos são os de amido de pinhão com as maiores concentrações dos extratos. Os filmes com maior resistência à tração são obtidos com extrato de alecrim em maiores concentrações. A permeabilidade ao vapor de água é maior para as maiores concentrações dos extratos de alecrim. Os filmes mais luminosos são obtidos com amido de mandioca e com maior concentração dos extratos de alecrim e erva-mate. Portanto, comparando os filmes de amido de pinhão e/ou de mandioca com extrato de alecrim e de erva-mate, os filmes MAL0,5 e MER0,5 são mais finos do que os com amido de pinhão; os filmes MAL1,0 e PAL1,0 apresentaram maior resistência a tração do que os com extrato de erva-mate; os filmes MAL0,5; PAL0,5; MER0,5 e PER0,5 apresentaram menor permeabilidade ao vapor d'água do que os com concentração maior de

extrato; e os filmes MAL1,0 e MER1,0 apresentaram maior luminosidade do que os de pinhão e com menor concentração de extrato.

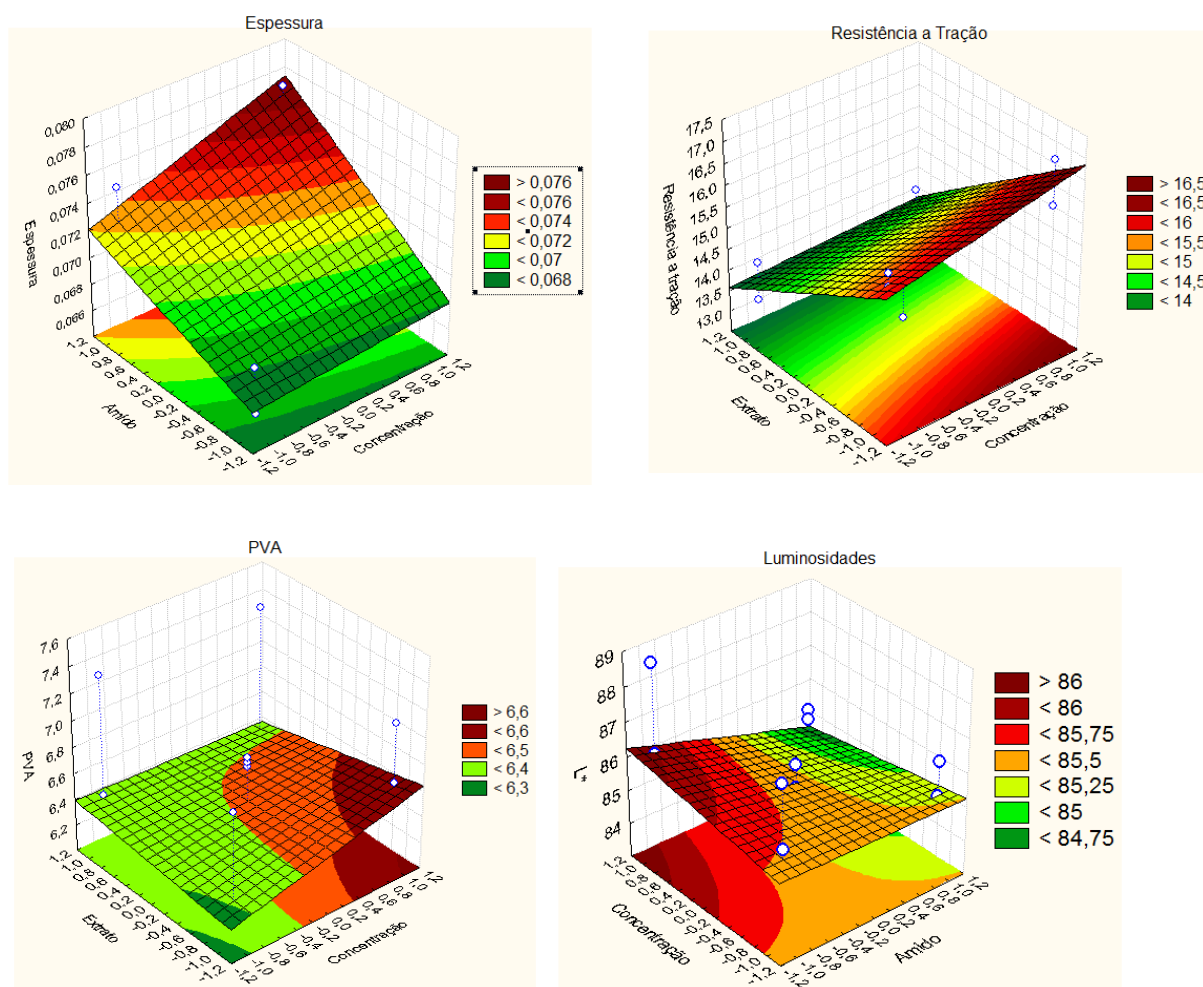


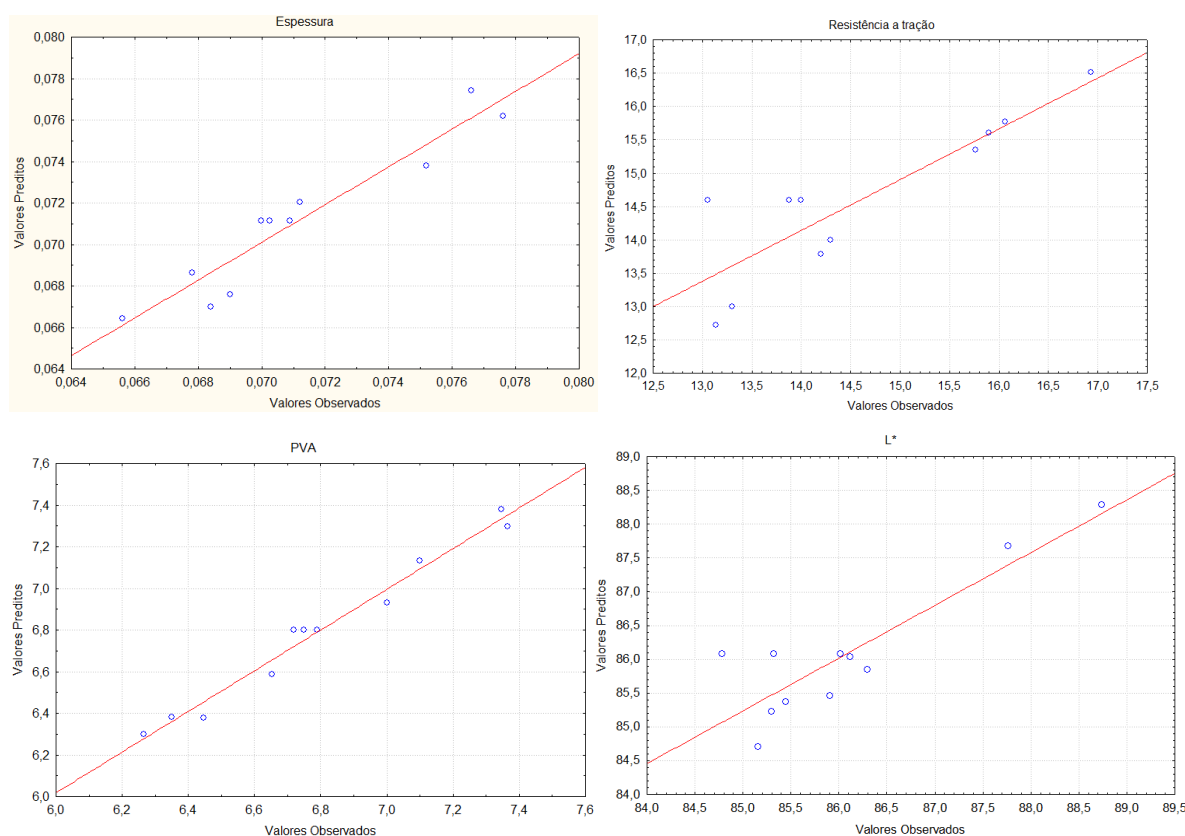
Figura 24 - Superfície de resposta dos parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de alecrim e com extrato de erva-mate, nas concentrações de 0,5% e 1,0%, no tempo zero
 +1,2 = amido de pinhão; extrato de erva-mate; 1,0%
 -1,2 = amido de mandioca; extrato de alecrim; 0,5%

Tabela 14- Modelos de regressão gerados pelo software Statistica 7.0 para os filmes de alecrim e erva-mate, no tempo zero

Parâmetros	Equação	R ²
Espessura	$z=0,07114+0,0037y$	0,91014
Resistência a tração	$z=14,5932-1,2167y+0,425$	0,76189
Permeabilidade ao vapor d'água	$z=6,7989-0,3870x-0,0919$	0,97748
Luminosidade	$z=86,0780 - 0,72$	0,78088

Na Figura 25 pode-se verificar a correlação entre os valores obtidos experimentalmente e os valores gerados através do modelo de regressão para os parâmetros pelo software Statistica 7.0., é possível observar que os dados experimentais obtidos para a espessura, a resistência a tração, ao PVA e a

luminosidade se afastaram um pouco da reta, conforme o que foi dito para os dados da Tabela 8 e 9, devido aos filmes de amido de pinhão, com extrato de alecrim a 0,5% ter maior resistência a tração que os filmes de amido de mandioca com extrato de erva-mate a 1,0%; os filmes de amido de pinhão, com extrato de erva-mate a 1,0% apresentarem maior espessura que os filmes de amido de mandioca com extrato de alecrim a 0,5%; aos filmes de amido de mandioca, com extrato de alecrim a 1,0% apresentarem maior PVA que os filmes de amido de pinhão com extrato de erva-mate a 0,5%. Quanto mais próximo os pontos da reta significa que o modelo está melhor ajustado aos dados experimentais, maior R^2 .



(R^2 conforme Tabela 14)

Figura 25 - Gráfico dos valores experimentais versus valores gerados através do modelo de regressão para os parâmetros dos filmes com extrato de alecrim e com erva-mate, no tempo zero

Primeiro, com os valores de $F_{\text{calculado}}$ (Tabela 15), determinou-se quais parâmetros foram significativos para influenciar a comparação entre os filmes.

A Tabela 15 mostra os dados da análise ANOVA para os parâmetros de caracterização dos filmes com chá verde e erva-mate. A regressão é representada pelas variáveis independentes: concentrações (0,5; 0,75 e 1,0%), tipo de extrato (chá verde e/ou erva-mate) e fonte de amido (mandioca e/ou pinhão). Observa-se que a espessura, luminosidade, croma a^* , croma b^* e diferença de cor apresentaram o valor de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão maior que o valor do F_{tabelado} e o valor de $F_{\text{calculado}}$ para a falta de ajuste menor que o valor do F_{tabelado} , viabilizando a geração de modelos de regressão (Tabela 16) que predizem o comportamento dessas propriedades, bem como suas respectivas superfícies de respostas (Figura 27).

Tabela 15 - ANOVA para os parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de chá verde e de erva-mate, no tempo zero

Propriedades Filmes com extrato de chá verde e erva-mate*	Fonte de variação	F_{calc}	F_{tab}
Espessura	Regressão	172,11	4,46
	Falta de ajuste	3,86	9,01
Resistência a tração	Regressão	38,83	4,46
	Falta de ajuste	103,88	9,01
Elongação máxima	Regressão	3,48	4,46
	Falta de ajuste	192,38	9,01
Módulo elástico	Regressão	799,92	4,46
	Falta de ajuste	223,63	9,01
Permeabilidade ao vapor d'água	Regressão	209,25	4,46
	Falta de ajuste	15,93	9,01
Luminosidade	Regressão	10,35	4,46
	Falta de ajuste	5,67	9,01
Croma a*	Regressão	36,40	4,46
	Falta de ajuste	1,23	9,01
Croma b*	Regressão	141,15	4,46
	Falta de ajuste	1,34	9,01
Diferença de cor	Regressão	74,04	4,46
	Falta de ajuste	0,88	9,01
Opacidade	Regressão	22,96	4,46
	Falta de ajuste	230,28	9,01

Analisando os gráficos de Pareto (Figura 26) para os filmes de chá verde e erva-mate observa-se que, para a espessura do filme, o tipo de extrato e a fonte de amido apresentam interação positiva ($p < 0,05$) e a concentração do extrato efeito significativo negativo.

Quanto a luminosidade, croma b* e diferença de cor apenas o tipo do extrato apresenta interação positiva ($p < 0,05$). Para o croma a* apenas o tipo de extrato é significativo negativo.

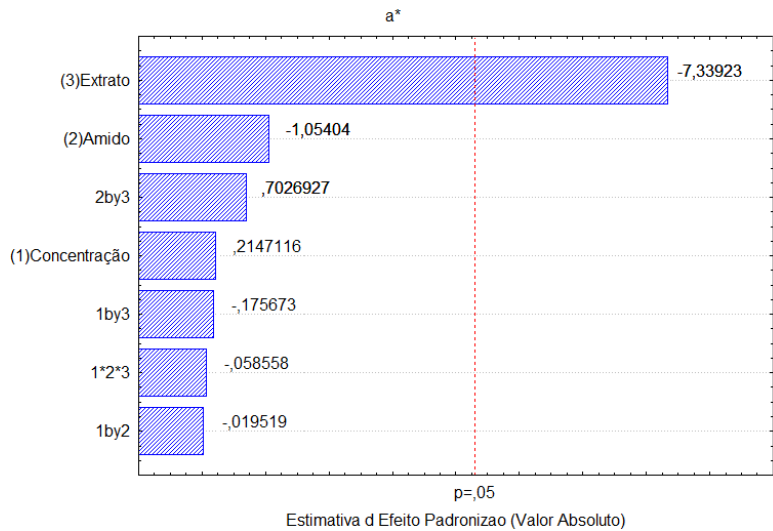
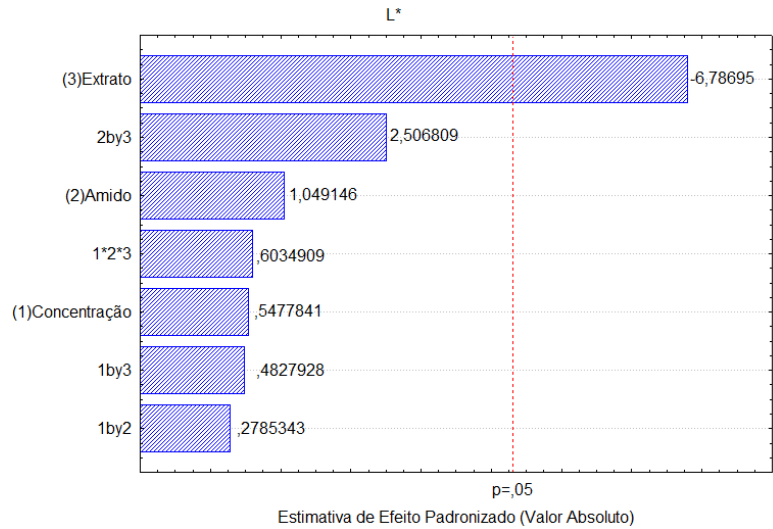
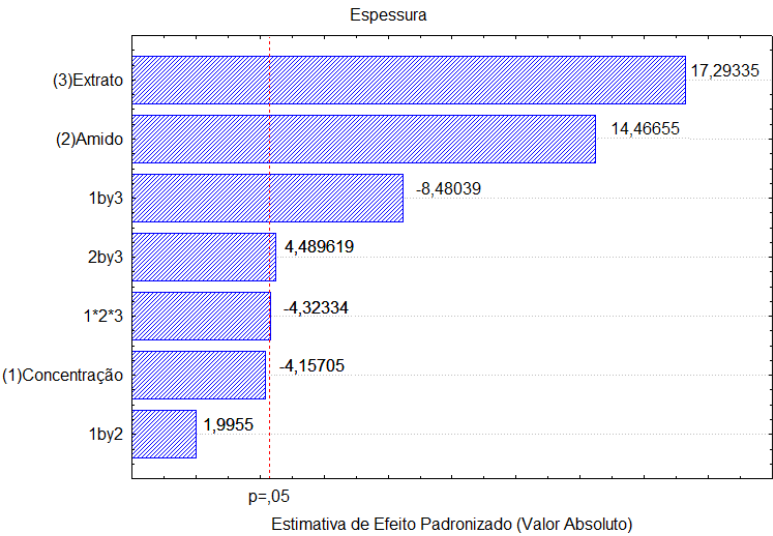




Figura 26 - Gráficos de Pareto dos parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de chá verde e com extrato de erva-mate, nas concentrações de 0,5% e 1,0%, no tempo zero

Observando as superfícies de resposta (Figura 27) geradas para os filmes com erva-mate e chá verde, constata-se que os filmes mais espessos são os de amido de pinhão com extrato de chá verde. Os filmes mais luminosos são obtidos com extrato de erva-mate. O croma a^* maior (menos verde), o croma b^* menor (menos amarelo) e a diferença de cor menor são obtidos para os filmes de erva-mate. Todos esses parâmetros analisados são independentes da concentração do extrato. Portanto, comparando os filmes de amido de pinhão e/ou de mandioca com extrato de erva-mate e de chá verde, os filmes MER0,5 e MER1,0 são mais finos do que os com extrato de chá verde e amido de pinhão; os filmes mais luminosos são os MER0,5; MER1,0; PER0,5 e PER1,0 do que os com extrato de chá verde; os filmes com o croma a^* maior, o croma b^* menor e a diferença de cor menor, em

relação ao controle, são obtidos para MER0,5; MER1,0; PER0,5 e PER1,0 do que os obtidos com extrato de chá verde.

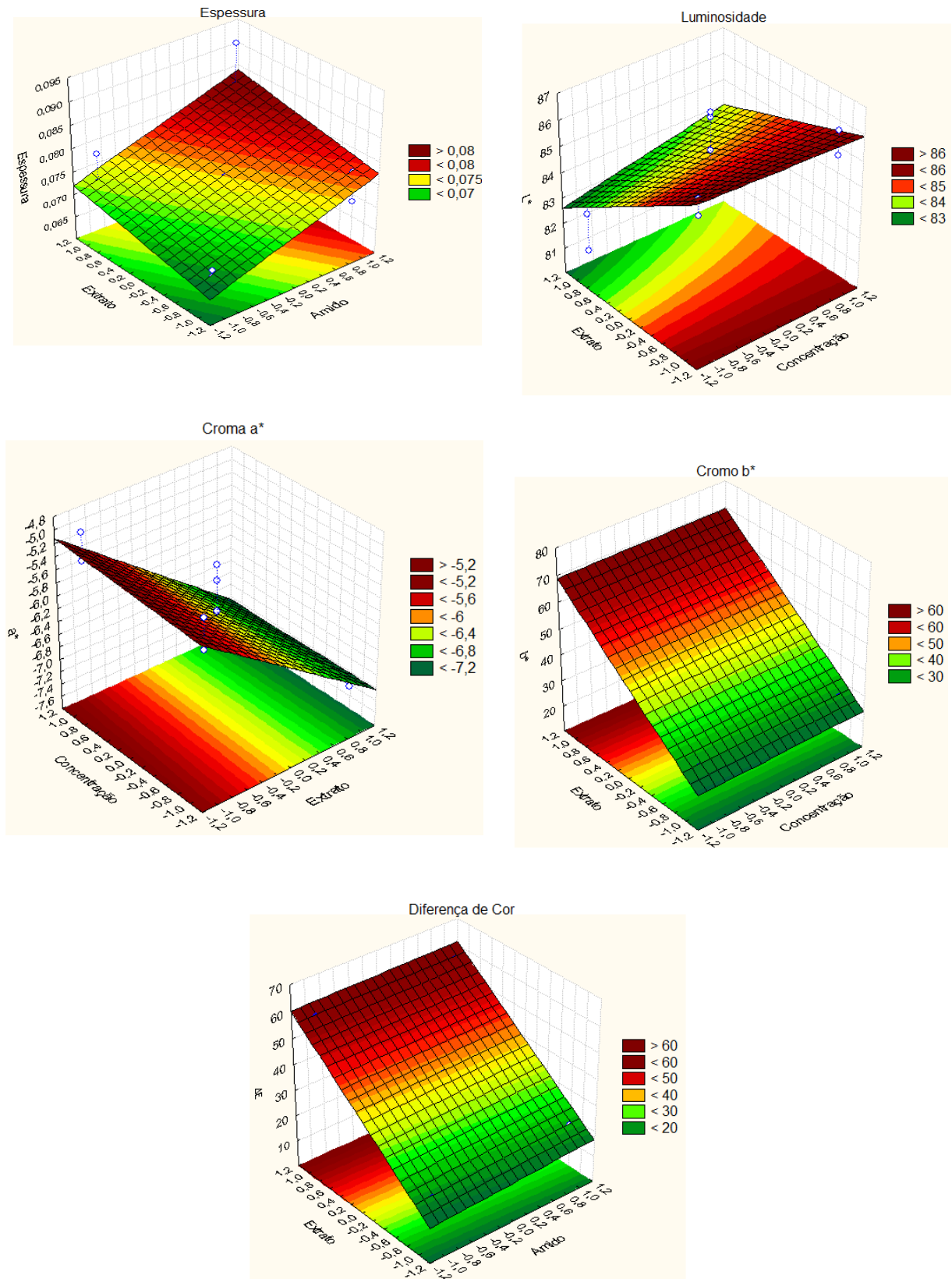
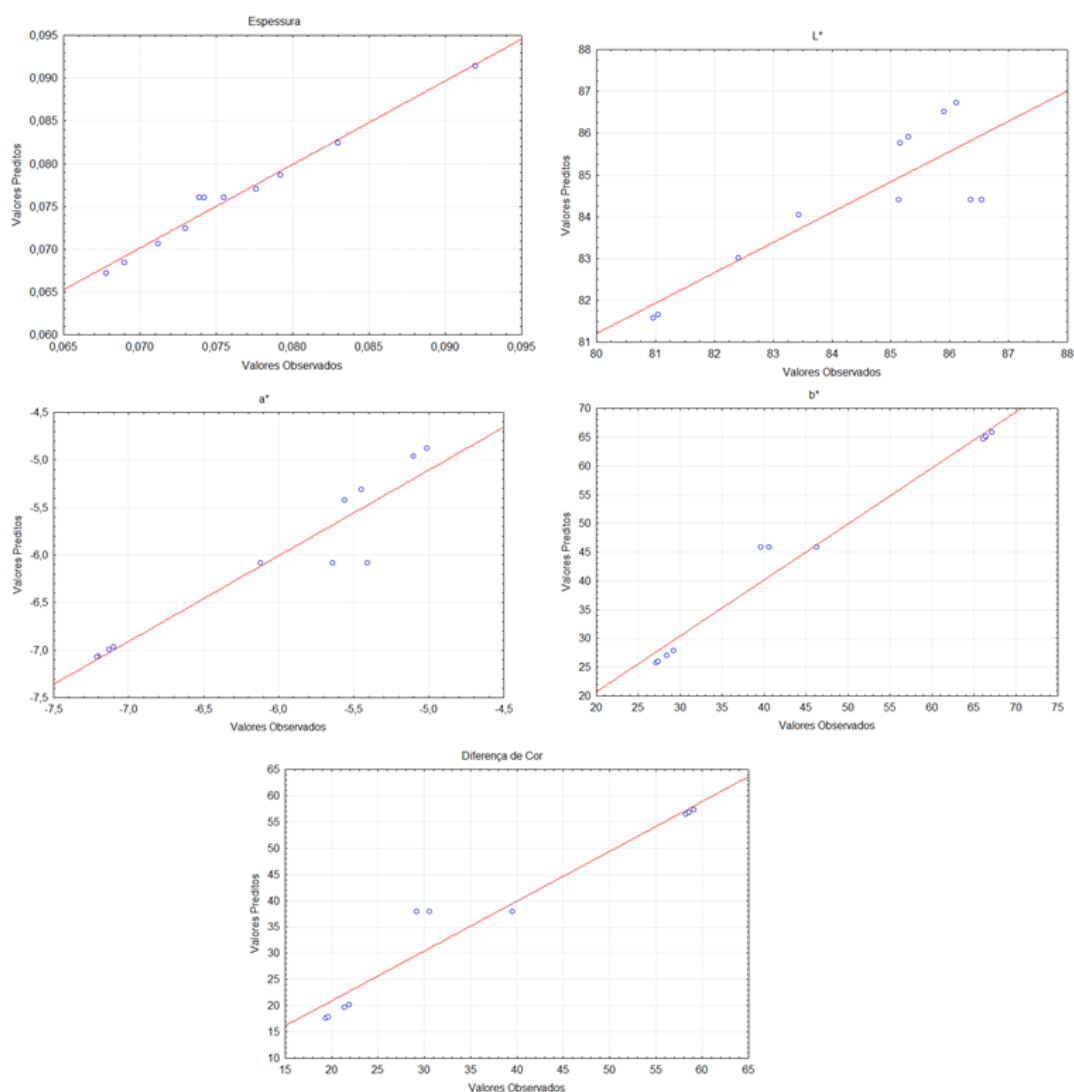


Figura 27 - Superfície de resposta dos parâmetros de caracterização dos filmes com extrato de chá verde e com extrato de erva-mate, nas concentrações de 0,5% e 1,0%, no tempo zero
 +1,2 = amido de pinhão; extrato de chá verde; 1,0%
 -1,2 = amido de mandioca; extrato de erva-mate; 0,5%

Tabela 16 - Modelos de regressão gerados pelo software Statistica 7.0 para os filmes de chá verde e erva-mate, no tempo zero

Parâmetros	Equação	R ²
Espessura	$z=0,0760+0,0043x+0,0052y-0,0025y-0,0012$	0,97729
Luminosidade	$z=84,4003-1,8275y+0,2825$	0,72612
Croma a*	$z=-6,0845-0,9400x-0,135$	0,90104
Croma b*	$z=45,8849+19,2550y+0,5375$	0,97245
Diferença de cor	$z=37,8434+19,0180y+0,1228$	0,94876

Na Figura 28 pode-se verificar a correlação entre os valores obtidos experimentalmente e os valores gerados através do modelo de regressão para os parâmetros pelo software Statistica 7.0. Observa-se que os dados experimentais obtidos para a luminosidade, croma a*, croma b* e diferença de cor se afastaram um pouco da reta. Conforme observado para os dados da Tabela 10, devido aos filmes de amido de mandioca, com extrato de erva-mate a 0,5% ter maior luminosidade que os filmes de amido de pinhão com extrato de chá verde a 1,0%. Devido aos filmes de amido de pinhão, com extrato de chá verde a 1,0% ter croma a* maior, ou seja ser mais verde que os filmes de amido de mandioca com extrato de erva-mate a 0,5%; devido aos filmes de amido de pinhão, com extrato de chá verde a 1,0% ter croma b* maior, ou seja, mais amarelo que os filmes de amido de mandioca com extrato de erva-mate a 0,5%; devido aos filmes de amido de pinhão, com extrato de chá verde a 1,0% ter maior diferença de cor que os filmes de amido de mandioca com extrato de erva-mate a 0,5%;



(R^2 conforme Tabela 16)

Figura 28 – Gráfico dos valores experimentais versus valores gerados através do modelo de regressão para os parâmetros dos filmes com extrato de chá verde e erva-mate, no tempo zero

11.2.6 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas TGA dos filmes podem ser observadas na Figura 29, e as temperaturas de máxima degradação podem ser visualizadas na Tabela 17.

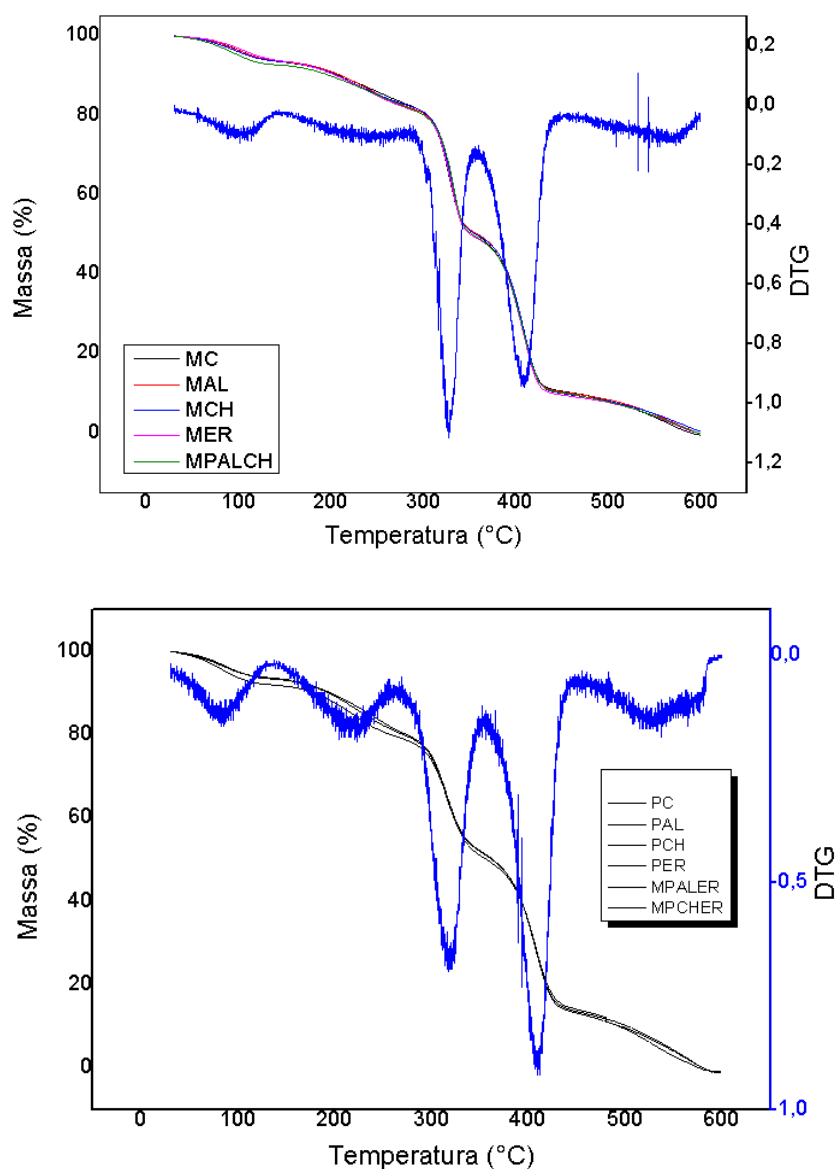


Figura 29 - Curva TGA e DTG dos filmes

As condições utilizadas foram: massa de cada amostra de 7 – 10 mg; atmosfera dinâmica de nitrogênio; razão de aquecimento: 10°C.min⁻¹; vazão de nitrogênio: 20 mL.min⁻¹; programação de aquecimento: de 25°C a 600°C, perda de massa versus temperatura. Filmes de amido de mandioca controle, ou seja, sem extratos (MC), de amido de mandioca com extrato de alecrim (MAL), com extrato de chá verde (MCH), com extrato de erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão com extratos de alecrim e chá verde (MPALCH), de amido de pinhão controle, ou seja, sem extratos (PC), de amido de pinhão com extrato de alecrim (PAL), com extrato de chá verde (PCH), com extrato de erva-mate (PER), na concentração de 1,0%.

A análise das curvas TGA mostram o comportamento térmico dos filmes (Figura 29). Todos os filmes apresentaram cinco eventos de perda de massa e não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre as temperaturas de máxima degradação entre os filmes de amido de mandioca e os filmes de amido de pinhão (em torno de 572°C). Essas degradações são atribuídas ao polímero, decomposição de

compostos voláteis e compostos orgânicos de baixa e média massa molecular. Ou seja, os extratos não alteraram a estabilidade térmica dos filmes. Resultados similares foram reportados por outros autores que trabalharam com estes tipos de materiais (CYRAS et al., 2008; ZHANG et al., 2007).

11.2.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC dos filmes podem ser observadas na Figura 30 e as temperaturas de ebulição, transição vítrea e fusão dos picos podem ser visualizadas na Tabela 17.

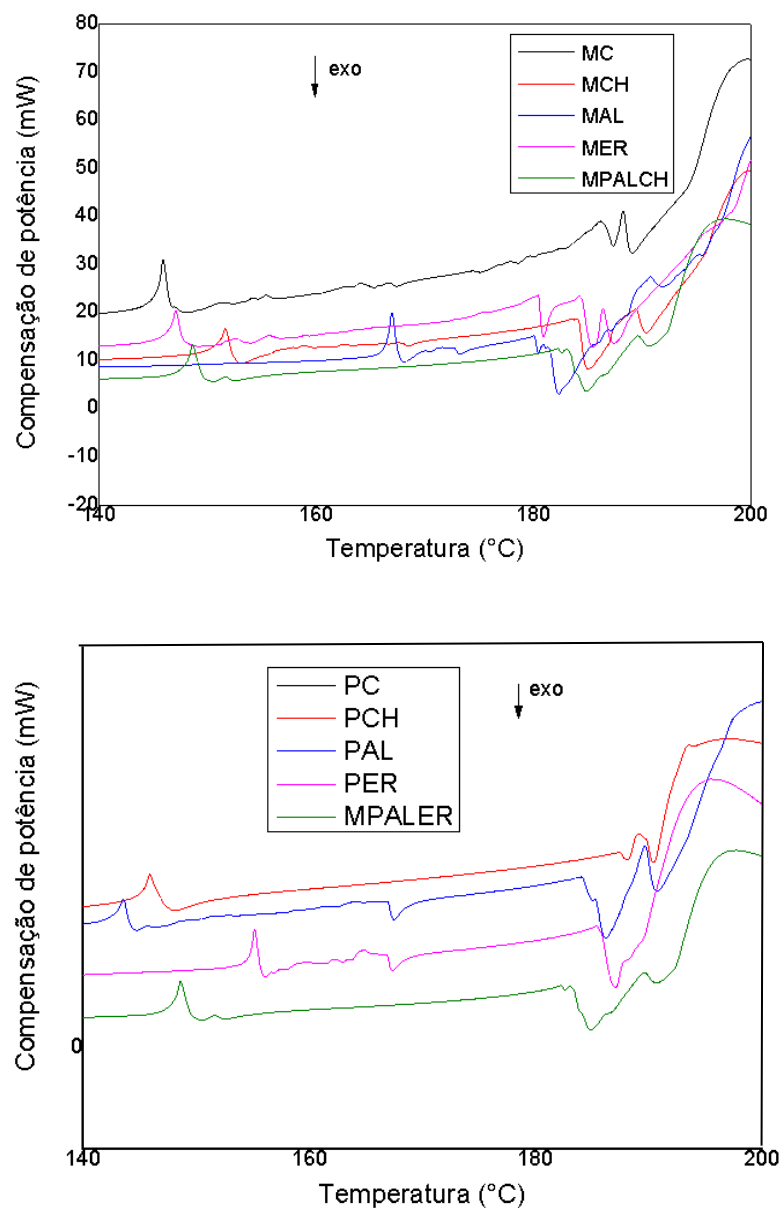


Figura 30 - Curva DSC dos filmes e destaque para o intervalo de 140°C – 200°C

As condições utilizadas foram: massa de cada amostra de 7 mg; atmosfera dinâmica de nitrogênio; razão de aquecimento: 10°C.min⁻¹; vazão de nitrogênio: 50 mL.min⁻¹; programação de aquecimento: de -40°C a 200°C, variação da compensação de potência versus temperatura. Filmes de amido de mandioca controle, ou seja, sem extratos (MC), de amido de mandioca com extrato de alecrim (MAL), com extrato de chá verde (MCH), com extrato de erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão com extratos de alecrim e chá verde (MPALCH), de amido de pinhão controle, ou seja, sem extratos (PC), de amido de pinhão com extrato de alecrim (PAL), com extrato de chá verde (PCH), com extrato de erva-mate (PER), na concentração de 1,0%.

Tabela 17 - Temperaturas das mudanças de fase dos filmes desenvolvidos

Tratamento	T _g (°C)	T _e (°C)	T _f (°C)	T _f (°C)	T _f (°C)
MC	145,87 ^{bcd}	186,12 ^a	187,36 ^a	198,09 ^a	-
MAL	166,99 ^e	179,98 ^a	180,39 ^a	182,32 ^b	191,85 ^a
MCH	151,63 ^{ac}	184,18 ^a	184,95 ^a	190,45 ^{ab}	-
MER	147,07 ^{bc}	180,35 ^a	180,88 ^a	185,52 ^b	187,44 ^a
MPALCH*	148,6 ^{abc}	183,05 ^a	184,86 ^a	190,74 ^{ab}	-
PC	155,15 ^a	185,38 ^a	187,01 ^a	-	-
PAL	143,54 ^{bd}	184,09 ^a	186,02 ^a	190,72 ^{ab}	-
PCH	145,96 ^{bcd}	187,39 ^a	188,02 ^a	190,39 ^{ab}	-
PER	139,12 ^d	178,58 ^a	179,07 ^a	190,73 ^{ab}	-
MPALER*	146,02 ^{bcd}	186,75 ^a	187,38 ^a	189,69 ^{ab}	-

Letras minúsculas iguais na mesma coluna significam que não há diferença significativa entre as amostras, em nível de confiança de 95%. Filmes de amido de mandioca controle, ou seja, sem extratos (MC), de amido de mandioca com extrato de alecrim (MAL), chá verde (MCH), erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão controle (MPC), de amidos de mandioca e pinhão com extratos de alecrim e chá verde (MPALCH)*, com extratos de alecrim e erva-mate (MPALER)*, com extratos de chá verde e erva-mate (MPCHER)*, de amido de pinhão controle (PC), de amido de pinhão com extrato de alecrim (PAL), com chá verde (PCH), com erva-mate (PER), nas concentrações de 0,5%, 0,75%* e 1,0%. *Pontos centrais. T_e = temperatura de ebulição; T_g = transição vítrea; T_f = temperatura de fusão.

Segundo Canevarolo (2002), a temperatura de transição vítrea (T_g) é o valor máximo que, durante o aquecimento de um polímero, permite que as cadeias da fase amorfa adquiram mobilidade. Abaixo da T_g, o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação outra. Dessa forma ele está no estado vítreo, onde se apresenta duro, rígido e quebradiço. Acima da T_g as cadeias poliméricas sofrem rotação, estando o polímero no estado elastômero, e sendo assim, o filme apresenta boa mobilidade em temperatura ambiente, característica desejada para seu uso como embalagem.

A T_g é representada pela mudança na linha de base decorrente da variação do calor específico sem mudança significativa da temperatura. Não houve diferença significativa entre as T_g dos filmes, variou entre 139,07 e 187,39°C. Os extratos podem ter enfraquecido as forças intramoleculares e influenciado na transição vítrea.

Além da T_g, as análises de DSC detectaram as temperaturas de ebulição (T_e) e de fusão (T_f).

O aquecimento acima da temperatura de cristalização resulta no surgimento de um pico endotérmico na curva de aquecimento, correspondendo à temperatura de fusão (T_f), que está relacionado a um movimento significativo das cadeias moleculares devido à desestruturação dos cristais pelo aumento da temperatura (CHOI; HAN, 2001).

Todos os filmes apresentaram uma T_g (temperatura de transição vítrea), entre 139,12 e 166,99°C. Provavelmente devido a perda dos compostos voláteis dos extratos a temperatura de ebulição dos filmes foi entre 178,58 a 187,39°C.

Quanto à temperatura de fusão dos filmes, houve a detecção de picos distintos. Essa diferença encontrada nas amostras pode estar relacionada a não homogeneidade da solução filmogênica, pois, conforme os resultados da MEV apareceram grânulos de amido que não foram gelatinizados, além disso, conforme a composição dos filmes essas temperaturas de fusão podem ser decorrentes do PBAT, amido ou glicerol, que podem ter a T_f detectadas separadas ou não. A maioria dos filmes apresentaram duas temperaturas de fusão, com exceção do PC que apresentou apenas uma T_f e do MAL e do MER que apresentaram três T_f . A primeira T_f variou entre 179,07 e 188,02°C, a segunda entre 182,32 e 198,09°C e a terceira entre 187,44 e 191,85°C. Como os filmes fundiram em altas temperaturas, os resultados demonstram que os filmes apresentaram boa resistência a altas temperaturas.

CONCLUSÃO

A formulação com amido de mandioca, amido de pinhão, PBAT, glicerol, extrato de alecrim, extrato de chá verde e extrato de erva-mate apresentaram boa processabilidade e permitiu a produção de filmes pelo processo de extrusão sopro em escala piloto para obtenção de filmes biodegradáveis ativos estáveis.

A avaliação da superfície (MEV) não apresentou influência da fonte de amido ou do tipo de extrato.

Na análise de TGA os extratos não alteraram a estabilidade térmica dos filmes, ou seja, não houve diferença significativa entre as temperaturas de degradação dos filmes com extratos e os filmes controle.

Por meio das análises de DSC foi observado um aumento na temperatura de fusão dos filmes para 167°C (MAL).

A espessura do filme foi influenciada pela fonte de amido e pelo tipo de extrato. Os filmes mais espessos foram obtidos com amido de pinhão e chá verde.

O parâmetro que mais influenciou a resistência a tração do filme foi o tipo de extrato. Os filmes mais resistentes a tração foram obtidos com extrato de alecrim.

A elongação máxima do filme foi influenciada pela fonte de amido e pelo tipo de extrato. Os filmes com maior elongação foram obtidos com amido de pinhão e alecrim.

A diferença de cor do filme foi influenciada pela fonte de amido e pelo tipo de extrato. Os filmes com maior diferença de cor foram obtidos com amido de pinhão e chá verde.

A incorporação de extratos de alecrim, chá verde e erva-mate aos filmes diminuiu a espessura, a resistência à tração, a elongação máxima, o módulo elástico e a PVA. Aumentou a opacidade dos filmes em relação aos filmes controles. Estas modificações, tal como verificado nos resultados, pode ser atribuída as interações entre os grupos de amido e compostos fenólicos dos extratos, o que resultou numa redução na permeabilidade ao vapor de água e maior rigidez ao material em comparação com os controles.

Após armazenamento refrigerado foi observado a diminuição no parâmetro elongação máxima e aumento nos parâmetros de resistência a tração, módulo elástico, PVA, opacidade.

Quando comparados os filmes com extratos de alecrim, de chá verde e erva-mate os filmes de alecrim apresentaram-se menos espessos, mais luminosos, com menor diferença de cor, maior resistência a tração e maior elongação. Portanto os filmes que mais se destacaram foram com extrato de alecrim.

**EFICIÊNCIA DE FILME BIODEGRADAVEL COMO EMBALAGEM ATIVA
ANTIOXIDANTE E ANTIMICROBIANA PARA MANTEIGA ORGÂNICA**

Resumo

Embalagens biodegradáveis ativas de amido de pinhão e de mandioca, poli adipato co-tereftalato de butileno (PBAT) e extratos de alecrim, chá verde e erva-mate com ação antioxidante e antimicrobiano foram desenvolvidas por extrusão sopro em balão para ser utilizado como embalagem de manteiga orgânica, que é um produto com elevado teor de lipídios com tendência a oxidação. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do filme biodegradável como embalagem ativa antioxidante e antimicrobiana para manteiga orgânica e avaliar a estabilidade dos aditivos naturais na matriz polimérica. A eficiência como embalagem com ação antioxidante foi avaliada pelos valores de índice de peróxido da manteiga orgânica, a estabilidade dos aditivos naturais nos filmes pela degradação da cor, os teores de fenóis totais e DPPH dos filmes durante a estocagem e estudo da oxidação acelerada por um período de 60 dias a 25°C e 64% de umidade relativa, além da eficiência com ação antimicrobiana (*E. coli*, *S. aureus* e *B. cereus*) para verificar se apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) entre os filmes, demonstrando a influência da incorporação dos aditivos. Os filmes biodegradáveis ativos diminuíram significativamente a oxidação da manteiga orgânica embalada, durante 60 dias de armazenamento. Os melhores resultados foram obtidos para os filmes com 1% de extrato de alecrim. Os filmes mais efetivos para inibir o crescimento microbiano, principalmente para a *E. coli* foram os com erva-mate e alecrim. O uso de embalagem ativa com antioxidante do presente estudo pode ser utilizado para embalar manteiga orgânica, afim de retardar a sua oxidação, e conseqüentemente manter a estabilidade do produto embalado.

Palavras-chave: Embalagens ativas; manteiga orgânica; eficiência antimicrobiana e antioxidantes.

ABSTRACT

Active biodegradable packaging pinion starch and cassava, polybutylene adipate co-terephthalate (PBAT) and rosemary, green tea and yerba mate extracts with antioxidant and antimicrobial activity were developed by blown extrusion to pack organic butter, which is a product with a high content of lipids with oxidation potential. The objective of this work was to evaluate the efficiency of the biodegradable film as an antioxidant and antimicrobial active packaging for organic butter and evaluate the stability of natural additives in the polymer matrix. The efficiency as packaging with antioxidant activity was evaluated by peroxide index values from organic butter, stability of natural additives in the films by the color fading, total phenolic content and DPPH of films during storage and study of accelerated oxidation for a period of 60 days at 25 °C and 64% relative humidity. The antimicrobial efficiency (*E. coli*, *S. aureus* e *B. cereus*) checked for any significant difference ($p < 0.05$) between films showed the influence of additives incorporation. Active biodegradable films significantly decreased the oxidation of packed organic butter during 60 days of storage. The best results were obtained from the 1% rosemary extract films. The most effective films to inhibit microbial growth were with yerba mate and Rosemary, specially for *E. coli*. The use of the antioxidant active packaging of this study can be used for packing organic butter in order to delay oxidation, and therefore to maintain the stability of the packed product.

Keywords: Active packaging; organic butter; antimicrobial efficiency and antioxidant.

12 INTRODUÇÃO

Dentre as aplicações dos filmes biodegradáveis têm-se as embalagens ativas com propriedades antioxidantes e antimicrobianas, desenvolvidas pela incorporação de ingredientes funcionais ativos, podendo oferecer proteção contra contaminação biológica e protegendo da oxidação produtos com alto teor de gordura. Oxidação é um dos mecanismos mais comuns de degradação de alimentos gordurosos, como a manteiga. Este processo pode diminuir a qualidade nutricional, desenvolver odor e alterar textura e cor, consequentemente diminuindo a vida de prateleira do produto.

A manteiga é obtida pelo processo de bateção e malaxagem do creme oriundo do desnatamento do leite, com ou sem modificação biológica. Os valores da Portaria do MAPA nº 146/1996 consta 80-83% de lipídios; 16% de umidade; 0,4% de lactose; 0,15% de cinzas e sal (BRASIL, 1996). O consumo mundial de manteiga gira em torno de 3,1 milhões de toneladas/ano (BRASIL, 1996; ROMAN, 2011; MONTANHINI et al., 2015).

A manteiga pode veicular microrganismos das famílias *Pseudomonadaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Micrococcaceae*, *Streptococcaceae*, *Bacillaceae*, *Lactobacillaceae*, *Propionibacteriaceae*, *Mycobacteriaceae*, além de outros microrganismos, sendo alguns deles patogênicos, como, por exemplo, *Staphylococcus aureus*, *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus* e outros (MUIR, 1996; QUIGLEY et al., 2011; MAZIERO e BERSOT, 2011; MONTANHINI et al., 2015).

Portanto os dois principais fatores de degradação da manteiga são a tendência a oxidação e rancificação devido ao alto teor de gordura e a capacidade da manteiga de veicular microrganismos. Assim existe uma necessidade de desenvolver uma embalagem para manteiga com antioxidantes e antimicrobianos naturais que sejam controlados ao longo da vida de prateleira do produto.

O objetivo do estudo foi desenvolver embalagens biodegradáveis ativas por extrusão sopro em balão usando amido de pinhão e de mandioca, poli adipato tereftalato de butileno (PBAT) e extratos de alecrim, chá verde e erva-mate como agentes antioxidantes para aumentar a vida de prateleira da manteiga orgânica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- 1) Determinar os teores de fenólicos totais e DPPH para os extratos de alecrim, chá verde e erva-mate.
- 2) Avaliar a eficiência como embalagem ativa para manteiga orgânica:
 - 2.1) Avaliar a oxidação lipídica (IP) da manteiga e a estabilidade dos extratos durante estocagem da manteiga orgânica.
 - 2.2) Avaliar a eficiência da embalagem ativa na inibição para *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Bacillus cereus*.

13 MATERIAL E MÉTODOS

13.1 MATERIAL

A embalagem ativa foi formulada com:

- Amido de pinhão, extraído do pinhão (*Araucaria angustifolia*) no laboratório de Tecnologia de Alimentos. O pinhão foi coletado na região metropolitana de Curitiba - PR, (Latitude: 25° 45' 50,3" S e Longitude: 49° 21' 57,2" W).
- Amido de mandioca, fornecido pela Yoki Alimentos, Paranavaí – Pr.
- O poli adipato co-tereftalato de butileno (PBAT) (BASF, Alemanha).
- O glicerol (Dinamica, Brasil) comercial foi utilizado como plastificante para a produção do amido termoplástico.
- Os extratos aquosos de alecrim, chá verde e erva-mate (Heide, Brasil) como antioxidantes e antimicrobianos.

A manteiga orgânica, produzida na região metropolitana de Curitiba - PR, foi o produto escolhido para a aplicação e avaliações dos filmes. A manteiga utilizada neste estudo, apresenta o certificado de produto orgânico, pois a fazenda que forneceu a manteiga não usa antibióticos para combater infecções em vacas ou hormônios para estimular mais a produção de leite.

13.2 CARACTERIZAÇÃO DA MANTEIGA

13.2.1 Atividade de água

A manteiga foi submetida à determinação da atividade de água (Aa), realizada utilizando Aqualab LITE (Decagon), as análises foram realizadas em triplicata, conforme procedimento descrito na AOCS (2000).

13.2.2 Umidade relativa

Determinada através do método gravimétrico MX-50 (AeD Company), cujo princípio é a secagem da amostra por meio da radiação infravermelha. A análise foi realizada a 110°C e em triplicata (FIL 80: 1977).

13.2.3 Índice de peróxido (IP)

Determinado através de titulometria seguindo metodologia da American Oil Chemists' Society (AOCS, Cd 8-53, 1990), cujo princípio é a quantificação dos peróxidos orgânicos e outros compostos gerados na oxidação que oxidam o iodeto de potássio, provocando a liberação do iodo, que será então titulado. A análise foi realizada em triplicata.

13.3 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS INCORPORADOS

A ação antioxidante dos filmes foi avaliada através do ensaio de oxidação acelerada. A manteiga embalada foi armazenada por um período de 60 dias a 25°C e 64% de umidade relativa (SILVA, et. al., 1999).

13.3.1 Determinação de fenólicos totais

Determinou-se o teor de fenólicos totais do extrato de alecrim, chá verde e erva-mate através do método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, como descrito por Swain e Hillis (1959), no qual o reagente de Folin-Ciocalteu é oxidado pelos compostos fenólicos presentes na amostra, formando um complexo azul de coloração intensa. Todas as determinações foram realizadas em triplicata, 100mg do extrato foi extraída das embalagens biodegradáveis com 10mL de água destilada.

A curva padrão para os extratos de alecrim, chá verde e erva-mate foi obtida através de diluições de uma solução padrão de ácido gálico (Apêndice A). A leitura das absorbâncias foi realizada em espectrômetro UV/VIS, modelo Lambda 35 (Perkin Elmer), a 760 nm e os resultados expressos em mg de EAG (Equivalentes do padrão)/g de extrato (ROESLER et al., 2007; SILVA et al., 2012).

13.3.2 Determinação da atividade antioxidante dos extratos pelo método DPPH

O ensaio de captura de radicais DPPH• (1,1-diphenil-2-picrilhidrazil), desenvolvido por Brand-Williams et al. (1995) modificado por Sánchez-Moreno et al. (1998) conforme apresentado por Rufino et al. (2007), tem por base a redução do

radical DPPH•, que ao fixar um H• (removido do antioxidante em estudo), leva a uma diminuição da absorbância. Para a análise das amostras, adicionaram-se a 3,9 mL do radical DPPH• (0,06 mM) uma alíquota de 0,1 mL da amostra. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV-1600 a 515 nm, após 30 minutos de reação. Todas as determinações foram realizadas em triplicata e acompanhadas de um controle. A queda na leitura da absorbância das amostras foi correlacionada com o controle, estabelecendo-se a porcentagem de descoloração do radical DPPH•. Permitindo calcular, após o estabelecimento do equilíbrio da reação, a quantidade de antioxidante gasta para reduzir 50% do radical DPPH•. A atividade antioxidante das amostras foi expressa em IC₅₀, para extrato de alecrim, chá verde e erva-mate em mg.L⁻¹.

13.4 EFICIÊNCIA COMO EMBALAGEM ATIVA: AÇÃO ANTIOXIDANTE

Avaliou-se a ação antioxidante e a degradação (estabilidade) dos extratos antioxidantes de alecrim, chá verde e erva-mate das embalagens desenvolvidas em relação à oxidação lipídica, através do monitoramento do teor de índice de peróxidos da manteiga embalada, dos fenóis totais, da atividade antioxidante pelo DPPH e da alteração da cor nos filmes durante a estocagem.

A ação antioxidante foi avaliada utilizando os filmes contendo os extratos para embalar manteiga orgânica a fim de simular a vida de prateleira do produto em condições de oxidação acelerada (64%UR, 25°C) durante 0, 7, 15, 30, 45 e 60 dias de armazenamento. As análises do monitoramento foram realizadas em triplicata (SILVA, et. al., 1999).

13.4.1 Índice de peróxido (IP)

O índice de peróxido da manteiga embalada foi determinado por titulometria de acordo com a metodologia da AOCS Cd 8b-90 (2000) nos dias 0, 7, 15, 30, 45 e 60 dias a 25°C e 64% de umidade relativa (SILVA, et. al., 1999). Foi utilizado como controle o filme de poli (butileno adipato co-tereftalato) sem extratos, além de uma amostra de manteiga sem embalagem e embalada em polietileno de baixa densidade (embalagem na qual a manteiga é comercializada).

13.4.2 Fenóis Totais (FT)

A estabilidade dos antioxidantes incorporados nas embalagens ativas também foi monitorada por 60 dias a 25°C e 64% de umidade relativa (SILVA, et. al., 1999), através da determinação, em triplicata, da concentração dos compostos fenólicos totais nos filmes, através do método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteau, como descrito por Swain e Hillis (1959). Neste método o reagente de Folin-Ciocalteau é oxidado pelos compostos fenólicos presentes na amostra, formando um complexo azul de coloração intensa, conforme descrito no item 13.3.1.

13.4.3 DPPH - 1,1-diphenil-2-picrilhidrazil

O ensaio de captura de radicais DPPH•, desenvolvido por Brand-Wiliams et al. (1995) modificado por Sánchez-Moreno et al. (1998) conforme apresentado por Rufino et al. (2007), como descrito no item 13.3.2. Para quantificação nos filmes foram recortados pedaços de 1cm² e adicionados 3,9 mL de solução de radical DPPH 0,06 mM, deixando reagir por 45 minutos e em seguida foi realizada a leitura das absorbâncias a 515nm, também foi monitorada por 60 dias a 25°C e 64% de umidade relativa (SILVA, et. al., 1999).

13.4.4 Monitoramento da estabilidade dos aditivos durante o armazenamento dos filmes ativos

Amostras dos filmes foram estocadas em recipiente transparente por 60 dias a 25°C e 64% de umidade relativa (SILVA, et. al., 1999), através da determinação, em triplicata e analisadas periodicamente para avaliação da estabilidade dos seus aditivos. Como controle foi utilizado os filmes sem extratos. Para tal realizou-se análise colorimétrica nos filmes para verificar a degradação da cor, e por consequência dos compostos incorporados, como descrito no item 10.5.5.

13.5 EFICIÊNCIA COMO EMBALAGEM ATIVA: AÇÃO ANTIMICROBIANA

13.5.1 Análises microbiológicas: Teste da Difusão em Disco de Filme Biodegradável

As análises de caracterização microbiológica dos filmes, pré-tratados com luz UV, foram realizadas antes do armazenamento. O método da difusão em disco de papel foi realizado de acordo com Kalemba e Kunicka (2003). Para o procedimento, *S.aureus* foi ativado em caldo BHI (Brain Heart Infusion), a 36 °C por 24 horas de incubação. Posteriormente foi semeado em placas com ágar nutriente com auxílio de um swab estéril. A inoculação foi feita em forma de estrias na superfície do ágar em três direções, girando a placa em ângulo de 60° após cada estria. A seguir, sobre a superfície semeada, foram colocados com o auxílio de uma pinça estéril os discos de filmes biodegradáveis (previamente cortados no diâmetro padrão de 1 cm). Todos os discos foram pressionados suavemente para o contato total com a superfície do ágar.

As placas foram incubadas a 36 °C por 48 horas. As placas foram examinadas para verificar se o crescimento obtido estava uniforme, se existia presença de contaminantes e se o diâmetro do halo de inibição estava bem definido. Após esta inspeção visual, a leitura foi realizada com o auxílio de um paquímetro. Os testes foram realizados em triplicata e os resultados expressos pela média aritmética do diâmetro dos halos de inibição formado ao redor dos discos nas três repetições, em milímetros (mm) (KALEMBA E KUNICKA, 2003).

13.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os parâmetros do produto embalado e da embalagem, determinados em triplicata, foram comparados periodicamente ao longo do armazenamento para um mesmo filme, entre os filmes desenvolvidos conforme o planejamento fatorial 2³ completo (Tabela 5). Para as propriedades de barreira, mecânicas e ópticas dos filmes foram comparadas as formulações entre si. Na comparação entre a manteiga embalada em diferentes filmes, foi utilizado o teste de ANOVA (Statistica 8.0), usando os efeitos da oxidação lipídica (IP, FT e DPPH) ao longo do armazenamento, para comparar o desempenho dos filmes ativos sobre o produto embalado, ao nível

de 95% de confiança e o teste Tukey ($p < 0,05$) para comparação entre as médias (MACHADO, et al., 2012).

14 RESULTADOS E DISCUSSÃO

14.1 CARACTERIZAÇÃO DA MANTEIGA

14.1.1 Atividade de água, umidade relativa e índice de peróxido (IP) da manteiga orgânica

Os parâmetros de caracterização da manteiga orgânica como índice de peróxido, umidade relativa e atividade de água estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Parâmetros de caracterização da manteiga orgânica		
Parâmetros	Valores obtidos	Valores referenciais
Atividade de água (Aa)	$0,878 \pm 0,002$	0,920 ⁽²⁾
Umidade relativa (%m/m*)	$14,70 \pm 0,45$	Máx. 16 ⁽¹⁾
Índice de peróxido (meq. de peróxido/kg)	$0,34 \pm 0,01$	Máx. 1 ⁽¹⁾

±DP: desvio padrão, *%m/m: porcentagem de massa sobre massa.

¹Portaria MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento nº 146/1996 (BRASIL, 1996).

²MORAES et al. (2007).

Os valores obtidos (Tabela 18) para o índice de peróxido ($0,34 \pm 0,01$ meq. de peróxido/kg) e para a umidade relativa ($14,70 \pm 0,45\%$ m/m) da manteiga orgânica estão dentro dos valores da Portaria do MAPA nº 146/ 1996 (BRASIL, 1996) e o valor obtido (Tabela 18) para a atividade de água ($0,878 \pm 0,002$) da manteiga orgânica está próximo ao valor obtido por outros autores (MORAES et al., 2007).

14.2 DETERMINAÇÃO DE FENÓLICOS TOTAIS E DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS PELO MÉTODO DPPH

Os extratos de alecrim, chá verde e erva-mate, cada extrato nas concentrações de 0,5; 0,75 e 1,0% incorporados aos filmes de amido de mandioca e amido de pinhão como fonte de compostos ativos, contém concentrações substanciais de fenóis totais (FT) e DPPH (IC_{50} – $mg.L^{-1}$) com teores próximos e/ou dentro dos limites relatados na literatura para estes extratos (Tabela 19).

Tabela 19 – Valores obtidos e referenciais de compostos fenólicos e teor de DPPH para os extratos de alecrim, chá verde e erva-mate incorporados nos filmes (com 1,0% de extratos)

Extrato	Valores obtidos		Valores Referenciais		Fontes
	Fenólicos Totais mgEAG/g de extrato	DPPH (IC ₅₀ mg.L ⁻¹)	Fenólicos Totais mgEAG/g de extrato	DPPH (IC ₅₀ mg.L ⁻¹)	
Alecrim	84,61±0,13	19,32±0,11	30,70 - 81	9,66 - 17,47	ASOLINI et al. (2006); MILANI et al., (2012); SILVA et al., (2011).
Chá verde	61,33±0,21	7,05±0,09	4,62 – 59,18	0,052 - 140	MORAES-DE-SOUZA et al., (2011); PEREIRA, (2009); NISHIYAMA et al., (2008); MORAIS et al., (2009).
Erva-mate	67,92±0,14	22,08±0,53	37,80 - 185,10	19,62	MORAES-DE-SOUZA et al., (2011); PEREIRA, (2009); KUSKOSKI et al., (2006); CAMPOS (1996).

*EAG = equivalente ácido gálico. ±DP: desvio padrão. DPPH = 1,1-diphenil-2-picrilhidrazil.

Os valores obtidos (Tabela 19) para os fenólicos totais e DPPH para os extratos incorporados nos filmes estão próximos aos valores apresentados por outros autores (Tabela 19). Diversos fatores podem interferir na concentração de compostos fenólicos das plantas, como por exemplo, as condições do solo e clima onde as mesmas forem cultivadas, as condições fisiológicas das plantas durante seu ciclo de crescimento, a maneira da preparação da planta para a extração, o tempo da infusão, o processo de extração, e a metodologia *in vitro* utilizada para a identificação do seu conteúdo (PEREIRA et al., 2009).

14.3 EFICIÊNCIA COMO EMBALAGEM ATIVA: AÇÃO ANTIOXIDANTE

Inicialmente foram avaliados os teores de fenóis totais e do poder de redução do DPPH para os extratos utilizados na formulação dos filmes, de acordo com item

14.2. Em seguida foram avaliados os teores de fenóis totais e DPPH em todas as formulações dos filmes.

A análise de índice de peróxidos foi realizada para a manteiga orgânica embalada no filme de amido com extratos e como controle foi utilizado embalagens sem os extratos antioxidantes (MC, PC e MPC), em filmes de PEBD e sem embalagem (SE).

14.3.1 Índice de peróxido (IP)

Avaliando os valores de índice de peróxido apresentados pela manteiga orgânica embalada nos filmes comparando ao produto armazenado na embalagem tradicional (PEBD) e sem embalagem (SE) durante os 60 dias em condições de máxima oxidação, na Tabela 20 e Figura 31, vê-se que todas as amostras de manteiga orgânica passaram pelas 3 etapas da reação de oxidação lipídica (iniciação, propagação e terminação) no período de 60 dias. A manteiga orgânica embalada nos filmes com extratos apresentou proteção contra a oxidação lipídica em relação a manteiga sem embalagem, com embalagem de polietileno de baixa densidade e embalada com os filmes controles (MC, PC e MPC). Os períodos de indução foram mais extensos, produzindo menores quantidades de peróxidos durante a fase de propagação da reação de oxidação.

Após sete dias de armazenamento da manteiga orgânica, os filmes com alecrim e chá verde (MAL0,5; MAL1,0; PAL0,5; PAL1,0; MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5; PCH1,0) protegeram contra a oxidação, com destaque para a PAL0,5 com ação antioxidante eficiente na fase inicial reduzindo o acúmulo de peróxidos, ou seja, estendendo o período de indução, que é caracterizado pelo aumento súbito na concentração dos produtos de degradação (ZHU et al., 2012). As demais formulações atuaram como pró-oxidante.

Os menores aumentos do índice de peróxido foram para os filmes com extrato de alecrim e extrato de chá verde; e os maiores aumentos foram para os filmes com erva-mate, ou seja, esses filmes protegeram menos a manteiga da oxidação.

López-de-Dicastillo et al. (2012) estudaram filmes de co-polímero etileno vinil álcool (EVOH) com extrato de chá verde, como agente antioxidante e encontraram resultados semelhantes aos obtidos para MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5 e PCH1,0; sugerindo que os compostos fenólicos têm ação de prevenir o acúmulo dos

peróxidos na fase inicial. Sabe-se que antioxidantes fenólicos interagem com o radical peroxil, sequestrando radicais livres na etapa de iniciação e de propagação do processo oxidativo (ANGELO e JORGE, 2007).

Após 15 dias os filmes com extrato de chá verde MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5 e PCH1,0 continuaram com efeito antioxidante. Após 30 dias, foram observadas maiores quantidades de peróxidos para todos os filmes. Os filmes com extrato de alecrim (MAL0,5; MAL1,0; PAL0,5; PAL1,0) apresentaram menores teores de peróxidos no ápice da reação e consequentemente ofereceram, maiores proteções contra a oxidação lipídica da manteiga. Com 45 e 60 dias de armazenagem as reações de oxidação estão na fase de terminação e os índices de peróxido não aumentam mais (Tabela 20 e Figura 29).

Todos os filmes com extratos apresentaram comportamento antioxidantes em relação aos filmes sem extrato (MC, PC e MPC) e de PEBD. O comportamento dos filmes controle (MC, PC e MPC) foram muito semelhantes ao PEBD. Os filmes sem extrato (SE) apresentaram os maiores efeitos pró-oxidantes.

Tabela 20 - Valores de índice de peróxido apresentados pela manteiga orgânica durante o teste de oxidação acelerada

IP	Aumento	0	7	15	30	45	60
(m _{eq} /kg)	0-60 dias (%)	Dias					
SE	181,82 ^A	0,33 ± 0,00 ^b	0,90 ± 0,03 ^a	1,00 ± 0,02 ^c	1,34 ± 0,02 ^d	0,91 ± 0,02 ^a	0,60 ± 0,01 ^e
PEBD	151,52 ^B	0,33 ± 0,00 ^b	0,49 ± 0,02 ^c	0,62 ± 0,03 ^a	1,09 ± 0,03 ^d	0,88 ± 0,03 ^e	0,59 ± 0,03 ^a
MC	169,70 ^C	0,33 ± 0,00 ^b	0,47 ± 0,03 ^c	0,61 ± 0,02 ^a	1,01 ± 0,04 ^d	0,87 ± 0,02 ^e	0,56 ± 0,02 ^a
PC	166,67 ^C	0,33 ± 0,00 ^b	0,47 ± 0,04 ^c	0,59 ± 0,01 ^a	1,02 ± 0,02 ^d	0,86 ± 0,03 ^e	0,55 ± 0,04 ^a
MPC	168,13	0,33 ± 0,00 ^b	0,47 ± 0,08 ^c	0,60 ± 0,09 ^a	1,03 ± 0,07 ^d	0,86 ± 0,06 ^e	0,55 ± 0,09 ^a
MAL0,5	121,21 ^D	0,33 ± 0,00 ^c	0,39 ± 0,01 ^a	0,49 ± 0,03 ^b	0,77 ± 0,02 ^d	0,51 ± 0,01 ^b	0,40 ± 0,02 ^a
MAL1,0	118,18 ^D	0,33 ± 0,00 ^a	0,38 ± 0,03 ^{ab}	0,47 ± 0,02 ^c	0,74 ± 0,01 ^d	0,52 ± 0,04 ^c	0,39 ± 0,01 ^b
PAL0,5	124,24 ^D	0,33 ± 0,00 ^a	0,37 ± 0,01 ^{ab}	0,46 ± 0,04 ^{cd}	0,72 ± 0,03 ^e	0,49 ± 0,02 ^c	0,41 ± 0,03 ^{bd}
PAL1,0	127,27 ^D	0,33 ± 0,00 ^d	0,39 ± 0,01 ^a	0,45 ± 0,01 ^{bc}	0,70 ± 0,02 ^e	0,49 ± 0,03 ^b	0,42 ± 0,02 ^{ac}
MCH0,5	124,24 ^D	0,33 ± 0,00 ^b	0,39 ± 0,03 ^a	0,40 ± 0,02 ^a	0,81 ± 0,01 ^c	0,72 ± 0,04 ^d	0,41 ± 0,02 ^a
MCH1,0	121,21 ^D	0,33 ± 0,00 ^a	0,36 ± 0,01 ^{ab}	0,39 ± 0,03 ^b	0,79 ± 0,01 ^c	0,72 ± 0,01 ^d	0,40 ± 0,01 ^b
PCH0,5	118,18 ^D	0,33 ± 0,00 ^a	0,38 ± 0,04 ^{ab}	0,41 ± 0,04 ^b	0,78 ± 0,02 ^c	0,70 ± 0,03 ^d	0,39 ± 0,03 ^b
PCH1,0	121,21 ^D	0,33 ± 0,00 ^a	0,37 ± 0,03 ^{ab}	0,40 ± 0,02 ^{bc}	0,79 ± 0,03 ^e	0,69 ± 0,04 ^f	0,40 ± 0,01 ^{cd}
MER0,5	148,48 ^{BE}	0,33 ± 0,00 ^b	0,45 ± 0,02 ^a	0,88 ± 0,01 ^c	1,08 ± 0,04 ^d	1,02 ± 0,01 ^e	0,49 ± 0,03 ^a
MER1,0	142,42 ^E	0,33 ± 0,00 ^c	0,44 ± 0,03 ^a	0,89 ± 0,03 ^d	1,06 ± 0,01 ^b	1,01 ± 0,03 ^b	0,47 ± 0,01 ^a
PER0,5	139,39 ^F	0,33 ± 0,00 ^c	0,43 ± 0,01 ^a	0,87 ± 0,02 ^d	1,02 ± 0,01 ^b	1,00 ± 0,02 ^b	0,46 ± 0,02 ^a
PER1,0	133,33 ^F	0,33 ± 0,00 ^c	0,44 ± 0,04 ^a	0,86 ± 0,03 ^d	1,00 ± 0,01 ^b	0,96 ± 0,01 ^b	0,44 ± 0,01 ^a
MPALCH 0,75	118,18 ^D	0,33 ± 0,00 ^a	0,45 ± 0,01 ^b	0,52 ± 0,03 ^c	0,85 ± 0,04 ^d	0,67 ± 0,02 ^e	0,39 ± 0,03 ^f
MPALCH 0,75	121,21 ^D	0,33 ± 0,00 ^b	0,46 ± 0,01 ^a	0,51 ± 0,03 ^a	0,83 ± 0,03 ^c	0,66 ± 0,01 ^d	0,40 ± 0,01 ^e
MPALCH 0,75	127,27 ^D	0,33 ± 0,00 ^b	0,44 ± 0,01 ^a	0,50 ± 0,02 ^c	0,86 ± 0,02 ^d	0,65 ± 0,02 ^e	0,42 ± 0,02 ^a
MPALER 0,75	124,24 ^D	0,33 ± 0,00 ^b	0,39 ± 0,02 ^a	0,65 ± 0,01 ^c	0,88 ± 0,03 ^d	0,73 ± 0,04 ^e	0,41 ± 0,03 ^a
MPALER 0,75	130,30 ^F	0,33 ± 0,00 ^b	0,41 ± 0,03 ^a	0,67 ± 0,03 ^c	0,87 ± 0,02 ^d	0,74 ± 0,03 ^e	0,43 ± 0,04 ^a
MPALER 0,75	136,36 ^F	0,33 ± 0,00 ^a	0,38 ± 0,01 ^a	0,66 ± 0,02 ^b	0,91 ± 0,01 ^c	0,77 ± 0,01 ^d	0,45 ± 0,02 ^e
MPERCH 0,75	118,18 ^D	0,33 ± 0,00 ^b	0,43 ± 0,01 ^a	0,59 ± 0,03 ^c	0,89 ± 0,01 ^d	0,79 ± 0,02 ^e	0,39 ± 0,03 ^a
MPERCH 0,75	130,30 ^F	0,33 ± 0,00 ^b	0,42 ± 0,02 ^a	0,62 ± 0,05 ^c	0,91 ± 0,03 ^d	0,85 ± 0,01 ^e	0,43 ± 0,01 ^a
MPERCH 0,75	121,21 ^D	0,33 ± 0,00 ^a	0,46 ± 0,04 ^b	0,66 ± 0,01 ^c	0,88 ± 0,02 ^d	0,82 ± 0,03 ^e	0,40 ± 0,01 ^f

*Letras minúsculas iguais na mesma linha e letras maiúsculas iguais na mesma coluna significam que não há diferença significativa com relação ao tempo de estocagem, a 95%. ± desvio padrão. Filmes de amido de mandioca controle (MC), com alecrim (MAL), chá verde (MCH), erva-mate (MER), de amido de pinhão controle (PC), nas concentrações de 0,5%, 0,75% e 1,0%.

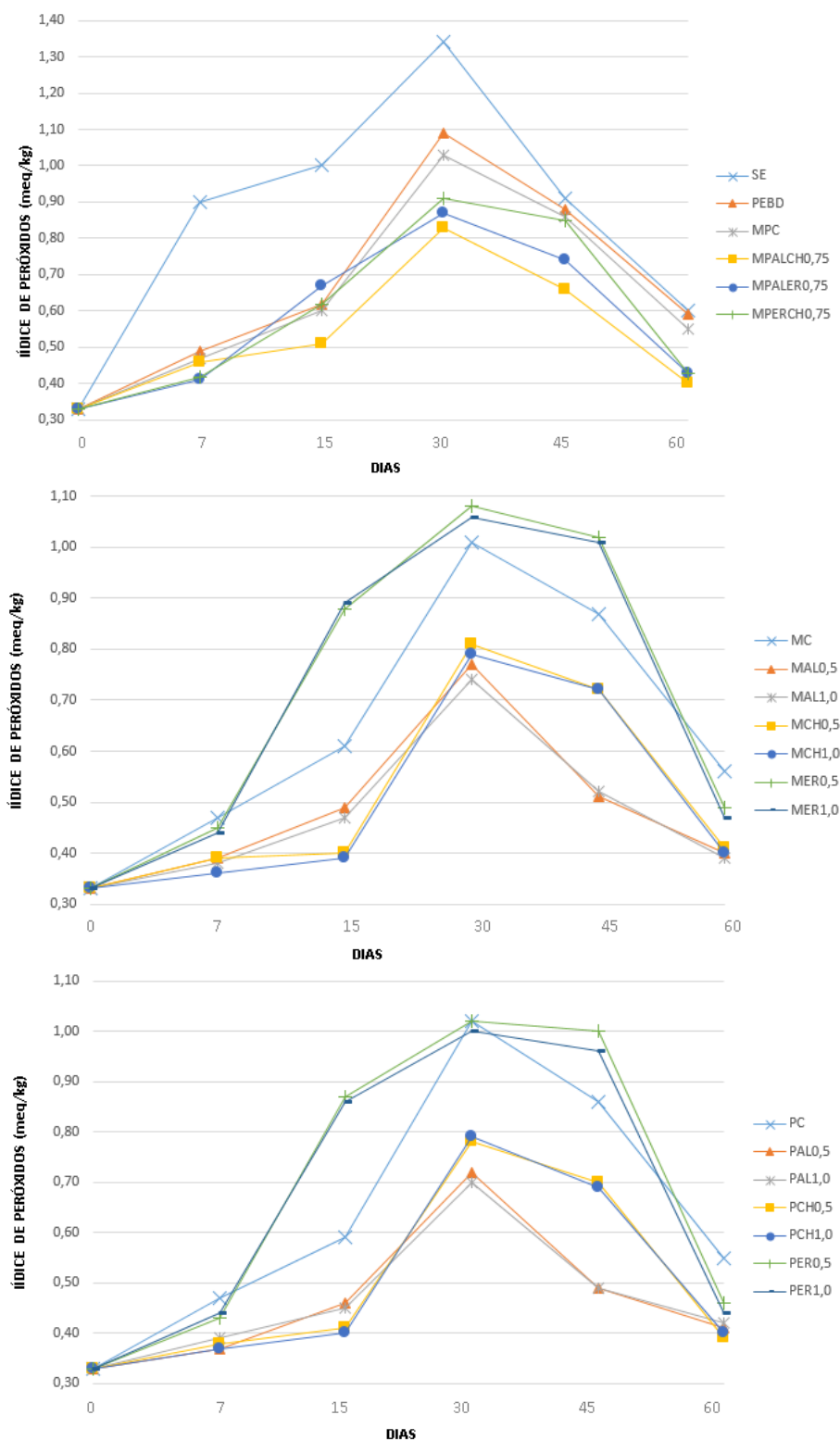


Figura 31 – Representação gráfica do índice de peróxido apresentados pela manteiga orgânica durante o teste de oxidação acelerada

Filmes de amido de mandioca controle, ou seja, sem extratos (MC), de amido de mandioca com extrato de alecrim (MAL), chá verde (MCH), erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão controle (MPC), de amidos de mandioca e pinhão com extratos de alecrim e chá verde (MPALCH), alecrim e erva-mate (MPALER), chá verde e erva-mate (MPCHER), de amido de pinhão controle (PC), de amido de pinhão com extrato de alecrim (PAL), chá verde (PCH), erva-mate (PER), nas concentrações de 0,5%, 0,75% e 1,0%, embalagem tradicional (PEBD) e sem embalagem (SE).

14.3.2 Fenólicos Totais (FT)

Todos os filmes desenvolvidos neste trabalho (MAL0,5; MAL1,0; PAL0,5; PAL1,0; MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5; PCH1,0; MER0,5; MER1,0; PER0,5; PER1,0; MPALCH0,75; MPALER0,75; MPERCH0,75) foram usados como embalagem para armazenar manteiga orgânica sendo monitorados nos dias 0, 7, 15, 30, 45 e 60 dias de armazenamento a 25°C e 64%UR. Os teores de fenóis totais (FT) apresentados pelos filmes durante o armazenamento da manteiga orgânica estão na Tabela 21 e Figura 32.

Tabela 21 - Valores de fenóis totais apresentados pelos filmes ativos durante o teste de oxidação acelerada

FT (mgEAG/g de amostra)	Redução 0 – 60 dias (%)	0	7	15	30	45	60
MAL0,5	64,19 ^A	81,03± 0,21 ^a	71,01± 0,34 ^b	64,02± 0,30 ^c	54,02± 0,41 ^d	39,02± 0,16 ^e	29,02± 0,24 ^f
MAL1,0	49,98 ^B	88,02± 0,35 ^a	81,02± 0,24 ^b	78,01± 0,21 ^c	65,01± 0,31 ^d	55,01± 0,19 ^e	44,03± 0,27 ^f
PAL0,5	56,18 ^C	80,02± 0,31 ^a	72,02± 0,34 ^b	65,04± 0,16 ^c	52,01± 0,16 ^d	38,03± 0,30 ^e	35,06± 0,34 ^f
PAL1,0	52,16 ^D	92,01± 0,27 ^a	81,04± 0,15 ^b	78,02± 0,18 ^c	65,03± 0,23 ^d	55,04± 0,28 ^e	44,02± 0,22 ^f
MCH0,5	44,38 ^E	54,01± 0,85 ^a	49,01± 0,45 ^b	44,01± 0,09 ^c	38,05± 0,19 ^d	34,05± 0,22 ^e	30,04± 0,19 ^f
MCH1,0	28,82 ^F	59,03± 0,65 ^b	53,05± 0,19 ^c	51,02± 0,16 ^e	47,01± 0,10 ^d	42,31± 0,29 ^a	42,02± 0,26 ^a
PCH0,5	36,84 ^G	57,01± 0,45 ^a	49,02± 0,22 ^b	41,01± 0,13 ^c	38,02± 0,27 ^d	37,01± 0,16 ^e	36,01± 0,14 ^f
PCH1,0	32,21 ^H	59,05± 0,34 ^a	50,01± 0,25 ^b	45,03± 0,25 ^c	43,01± 0,11 ^d	41,02± 0,18 ^e	40,03± 0,15 ^f
MER0,5	41,66 ^I	58,30± 0,35 ^a	49,03± 0,23 ^b	40,01± 0,12 ^c	38,44± 0,16 ^a	38,02± 0,29 ^a	34,01± 0,35 ^e
MER1,0	35,31 ^G	65,01± 0,23 ^b	53,02± 0,21 ^c	51,01± 0,19 ^e	46,53± 0,35 ^a	46,01± 0,19 ^a	42,05± 0,19 ^d
PER0,5	35,10 ^G	57,04± 0,19 ^a	48,03± 0,18 ^b	41,03± 0,19 ^c	39,01± 0,19 ^e	38,03± 0,15 ^d	37,02± 0,28 ^f
PER1,0	40,92 ^I	66,03± 0,22 ^a	54,01± 0,34 ^b	45,04± 0,21 ^c	43,01± 0,27 ^d	41,01± 0,18 ^e	39,01± 0,08 ^f
MPALCH0,75	48,60 ^B	72,02± 0,29 ^a	63,03± 0,26 ^b	58,03± 0,54 ^c	50,01± 0,24 ^d	43,02± 0,10 ^e	37,02± 0,09 ^f
MPALCH0,75	50,68 ^B	71,01± 0,41 ^a	62,01± 0,32 ^b	56,01± 0,31 ^c	49,03± 0,33 ^d	42,03± 0,04 ^e	35,02± 0,16 ^f
MPALCH0,75	52,19 ^D	69,04± 0,34 ^a	60,03± 0,31 ^b	52,02± 0,19 ^c	46,02± 0,16 ^d	40,01± 0,13 ^e	33,01± 0,17 ^f
MPALER0,75	50,61 ^B	79,02± 0,26 ^a	74,01± 0,17 ^b	65,04± 0,35 ^c	57,03± 0,22 ^d	44,02± 0,12 ^e	39,03± 0,16 ^f
MPALER0,75	51,94 ^B	77,01± 0,11 ^a	72,01± 0,23 ^b	59,02± 0,27 ^c	56,02± 0,17 ^d	42,01± 0,13 ^e	37,01± 0,14 ^f
MPALER0,75	54,66 ^C	75,03± 0,25 ^a	70,02± 0,09 ^a	63,06± 0,09 ^b	54,01± 0,16 ^c	39,03± 0,12 ^e	34,02± 0,12 ^f
MPERCH0,75	35,55 ^G	59,01± 0,13 ^a	50,03± 0,16 ^b	44,01± 0,31 ^c	41,01± 0,24 ^d	43,05± 0,41 ^e	38,03± 0,05 ^f
MPERCH0,75	37,91 ^G	58,01± 0,21 ^a	51,01± 0,11 ^b	43,02± 0,26 ^c	41,02± 0,07 ^d	42,02± 0,34 ^e	36,02± 0,09 ^f
MPERCH0,75	30,92 ^F	55,02± 0,18 ^a	49,04± 0,05 ^b	41,00± 0,19 ^c	40,01± 0,14 ^d	39,02± 0,21 ^e	38,01± 0,05 ^f

*Letras minúsculas iguais na mesma linha e letras maiúsculas iguais na mesma coluna significam que não há diferença significativa com relação ao tempo de estocagem, em nível de confiança de 95%. ±DP: desvio padrão.

Filmes de amido de mandioca controle, ou seja, sem extratos (MC), de amido de mandioca com extrato de alecrim (MAL), chá verde (MCH), erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão controle (MPC), de amidos de mandioca e pinhão com extratos de alecrim e chá verde (MPALCH), alecrim e erva-mate (MPALER), chá verde e erva-mate (MPCHER), de amido de pinhão controle (PC), de amido de pinhão com extrato de alecrim (PAL), chá verde (PCH), erva-mate (PER), nas concentrações de 0,5%, 0,75% e 1,0%.

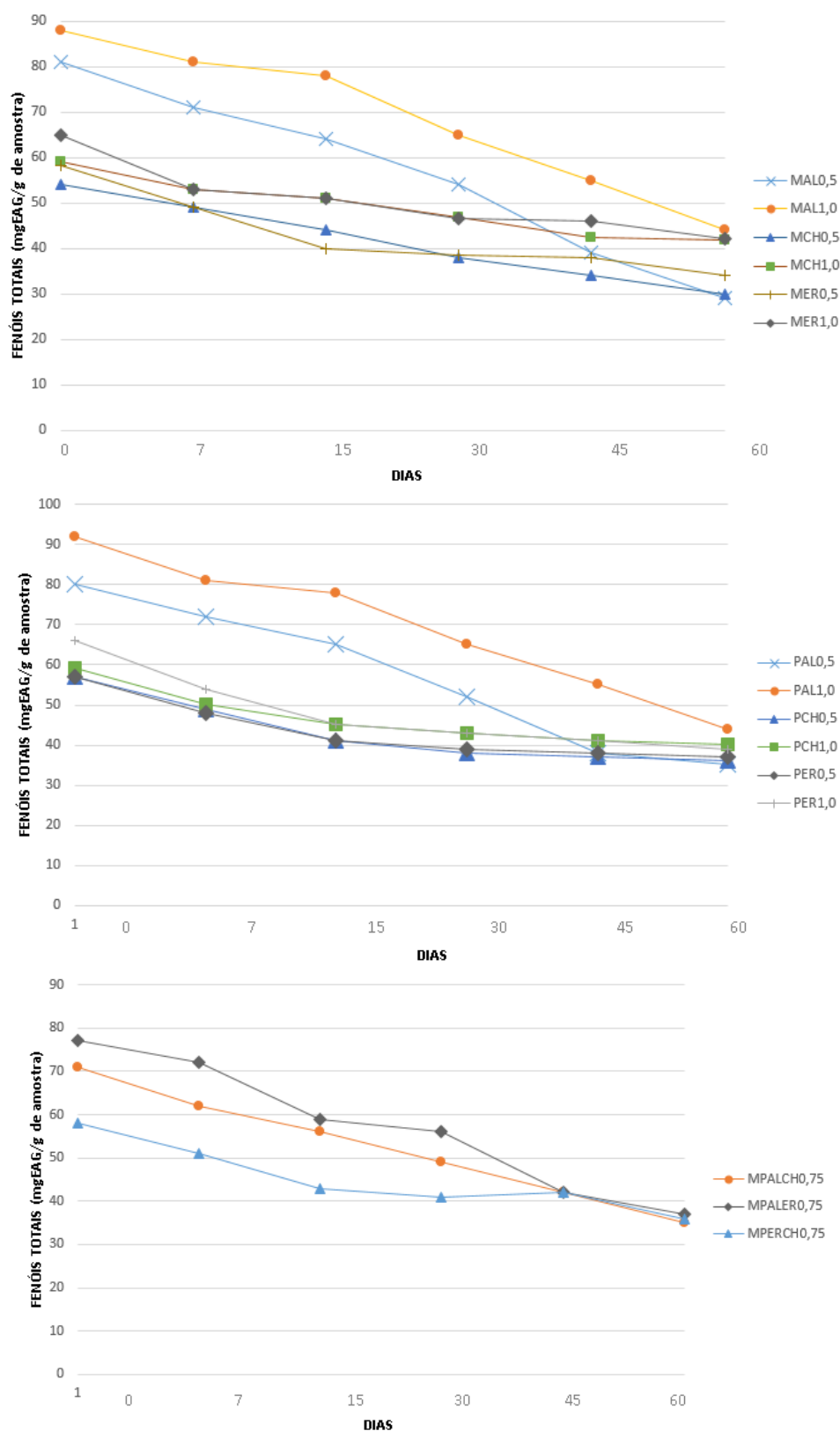


Figura 32 – Representação gráfica de fenóis totais apresentados pelos filmes ativos durante o teste de oxidação acelerada

Filmes de amido de mandioca controle (MC), com extrato de alecrim (MAL), chá verde (MCH), erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão controle (MPC), de amidos de mandioca e pinhão com extratos de alecrim e chá verde (MPALCH), alecrim e erva-mate (MPALER), chá verde e erva-mate (MPCHER), de amido de pinhão controle (PC), de amido de pinhão com extrato de alecrim (PAL), chá verde (PCH), erva-mate (PER), nas concentrações de 0,5%, 0,75% e 1,0%.

Os resultados no dia 0 de armazenamento mostraram que os filmes com concentração de extrato 1,0% apresentaram maior teor de fenóis do que os com 0,5%. Os filmes com extrato de alecrim (MAL0,5; MAL1,0; PAL0,5 e PAL1,0) apresentaram os maiores teores no dia 0 de fenóis totais (Tabela 22), seguidos pelos filmes MPALER0,75; MPALCH0,75; MERCH0,75; com extrato de erva-mate (MER0,5; MER1,0; PER0,5; PER1,0) e com extrato de chá verde MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5 e PCH1,0). Os filmes com os maiores teores de fenóis totais, também apresentaram as maiores reduções desses compostos. Sendo o filme MAL0,5 com a maior redução do teor de fenóis totais (64,19%) e a menor redução foi o MCH1,0 (28,82%). Todos os filmes apresentaram perdas significativas de fenóis totais após 60 dias. Com redução gradual dos fenóis totais a cada dia monitorado, sugerindo a existência de uma migração desses compostos dos filmes para a manteiga orgânica durante o armazenamento.

Os filmes com as maiores reduções foram os que sofreram o menor processo oxidativo, ou seja, resultaram nas melhores ações antioxidantes, sendo as embalagens com os maiores teores de compostos fenólicos ao longo de 60 dias, comprovando assim que a presença destes compostos pode ser a responsável por impedir/ retardar a oxidação da manteiga orgânica. Os resultados encontrados são consistentes com outros estudos (MACHADO et al., 2012; SANTANA et al., 2013). A principal razão para adicionar antioxidante em filmes é para reduzir a formação de peróxidos e radicais livres a partir de reações de oxidação. O mecanismo antioxidante dos compostos fenólicos, bem como a sua eficácia para estabilizar amostras lipídicas são bem conhecidos (VICETTI et al., 2005).

14.3.3 DPPH - 1,1-diphenil-2-picrilhidrazil

Os resultados mostraram que, a capacidade antioxidante determinada pelo método quantitativo do radical DPPH (Tabela 22 e Figura 33) foi diretamente proporcional ao teor de fenóis totais (Tabela 21).

Tabela 22 – Teor de DPPH (IC₅₀) apresentados pelos filmes ativos durante o teste de oxidação acelerada

DPPH	Redução	0	7	15	30	45	60
IC ₅₀ ±DP µg/mL	%	Dias					
MAL0,5	15,53	9,66 ± 0,03 ^d	9,23 ± 0,05 ^a	9,01 ± 0,06 ^{ab}	8,86 ± 0,12 ^b	8,46 ± 0,16 ^c	8,16 ± 0,16 ^c
MAL1,0	10,94	18,01 ± 0,14 ^b	17,65 ± 0,04 ^a	17,33 ± 0,08 ^a	16,99 ± 0,11 ^c	16,54 ± 0,19 ^d	16,04 ± 0,13 ^e
PAL0,5	13,35	8,99 ± 0,05 ^a	8,67 ± 0,06 ^{ab}	8,39 ± 0,15 ^b	8,01 ± 0,15 ^c	7,95 ± 0,15 ^c	7,79 ± 0,15 ^c
PAL1,0	12,60	18,01 ± 0,04 ^d	16,85 ± 0,12 ^e	16,23 ± 0,02 ^a	16,09 ± 0,06 ^{ab}	15,84 ± 0,18 ^{bc}	15,74 ± 0,04 ^c
MCH0,5	26,91	2,23 ± 0,08 ^a	2,16 ± 0,15 ^{ab}	2,04 ± 0,06 ^{ab}	1,98 ± 0,18 ^{ac}	1,87 ± 0,13 ^{bcd}	1,63 ± 0,09 ^d
MCH1,0	23,67	4,31 ± 0,17 ^a	3,81 ± 0,06 ^a	3,75 ± 0,17 ^a	3,62 ± 0,13 ^{ab}	3,50 ± 0,09 ^{ab}	3,29 ± 0,06 ^b
PCH0,5	32,05	2,34 ± 0,20 ^a	2,17 ± 0,08 ^{ab}	1,95 ± 0,23 ^{bc}	1,78 ± 0,14 ^{cd}	1,67 ± 0,19 ^{cd}	1,59 ± 0,16 ^d
PCH1,0	20,84	4,27 ± 0,14 ^a	3,94 ± 0,09 ^{ab}	3,82 ± 0,05 ^b	3,75 ± 0,16 ^b	3,61 ± 0,22 ^{bc}	3,38 ± 0,23 ^c
MER0,5	14,05	7,90 ± 0,35 ^a	7,67 ± 0,14 ^{ab}	7,39 ± 0,16 ^b	7,01 ± 0,21 ^c	6,95 ± 0,16 ^c	6,79 ± 0,19 ^c
MER1,0	11,14	17,60 ± 0,21 ^c	17,23 ± 0,07 ^a	16,85 ± 0,40 ^a	16,23 ± 0,16 ^a	15,79 ± 0,05 ^b	15,64 ± 0,11 ^b
PER0,5	15,48	7,31 ± 0,04 ^a	7,21 ± 0,15 ^a	7,04 ± 0,08 ^{ab}	6,85 ± 0,19 ^b	6,41 ± 0,09 ^c	6,18 ± 0,19 ^c
PER1,0	6,11	17,84 ± 0,14 ^a	17,71 ± 0,16 ^a	17,62 ± 0,13 ^a	17,26 ± 0,24 ^c	16,89 ± 0,12 ^b	16,75 ± 0,18 ^b
MPALCH0,75	9,69	8,26 ± 0,16 ^a	8,11 ± 0,04 ^a	7,77 ± 0,04 ^b	7,22 ± 0,05 ^c	6,64 ± 0,18 ^d	6,46 ± 0,15 ^d
MPALCH0,75	22,05	8,48 ± 0,15 ^c	8,06 ± 0,12 ^a	7,81 ± 0,19 ^{ab}	7,66 ± 0,08 ^b	6,68 ± 0,06 ^d	6,61 ± 0,09 ^d
MPALCH0,75	22,01	8,45 ± 0,18 ^b	7,89 ± 0,13 ^a	7,88 ± 0,13 ^a	7,83 ± 0,11 ^a	6,89 ± 0,12 ^c	6,59 ± 0,18 ^c
MPALER0,75	16,61	13,91 ± 0,03 ^a	13,64 ± 0,11 ^a	12,80 ± 0,16 ^{ab}	12,66 ± 0,08 ^b	12,48 ± 0,08 ^{bc}	11,60 ± 0,16 ^c
MPALER0,75	17,86	14,00 ± 0,05 ^a	13,51 ± 0,10 ^{ab}	13,23 ± 0,15 ^{bc}	12,45 ± 0,22 ^c	12,16 ± 0,14 ^{cd}	11,50 ± 0,04 ^d
MPALER0,75	15,30	14,25 ± 0,04 ^a	14,14 ± 0,13 ^a	13,79 ± 0,16 ^{ab}	13,50 ± 0,16 ^b	13,21 ± 0,16 ^b	13,07 ± 0,20 ^b
MPERCH0,75	14,04	7,62 ± 0,19 ^a	7,54 ± 0,15 ^a	7,31 ± 0,04 ^a	6,93 ± 0,13 ^b	6,70 ± 0,04 ^{bc}	6,55 ± 0,16 ^c
MPERCH0,75	10,17	7,77 ± 0,18 ^a	7,61 ± 0,20 ^a	7,45 ± 0,14 ^{ab}	7,16 ± 0,08 ^b	7,01 ± 0,07 ^b	6,98 ± 0,13 ^b
MPERCH0,75	15,86	8,01 ± 0,07 ^a	7,71 ± 0,03 ^{ab}	7,55 ± 0,12 ^{bc}	7,24 ± 0,04 ^c	6,86 ± 0,16 ^d	6,74 ± 0,15 ^d

*Letras minúsculas iguais na mesma linha significam que não há diferença significativa com relação ao tempo de estocagem, em nível de confiança de 95%. ±DP: desvio padrão.

Filmes de amido de mandioca controle, ou seja, sem extratos (MC), de amido de mandioca com extrato de alecrim (MAL), chá verde (MCH), erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão controle (MPC), de amidos de mandioca e pinhão com extratos de alecrim e chá verde (MPALCH), alecrim e erva-mate (MPALER), chá verde e erva-mate (MPCHER), de amido de pinhão controle (PC), de amido de pinhão com extrato de alecrim (PAL), chá verde (PCH), erva-mate (PER), nas concentrações de 0,5%, 0,75% e 1,0%.

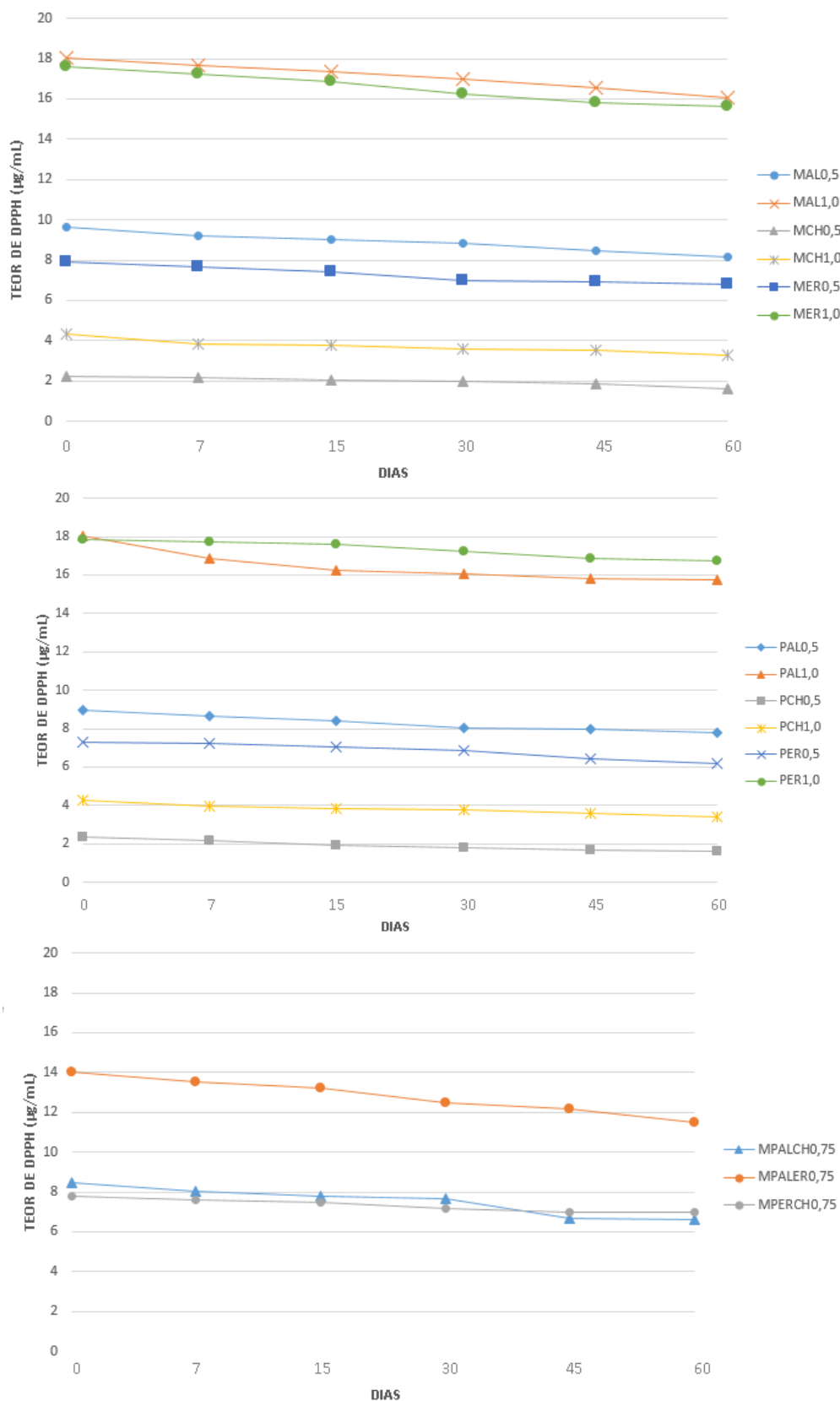


Figura 33 – Representação gráfica do teor de DPPH (IC_{50}) apresentados pelos filmes ativos durante o teste de oxidação acelerada

Filmes de amido de mandioca controle (MC), com alecrim (MAL), chá verde (MCH), erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão controle (MPC), com alecrim e chá verde (MPALCH), alecrim e erva-mate (MPALER), chá verde e erva-mate (MPCHER), de amido de pinhão controle (PC), com alecrim (PAL), chá verde (PCH), erva-mate (PER), nas concentrações de 0,5%, 0,75% e 1,0%.

Os resultados no dia 0 de armazenamento mostraram que os filmes com concentração de extrato 1,0% apresentaram maior capacidade antioxidante do que os com 0,5%. Os filmes com extrato de alecrim (MAL0,5; MAL1,0; PAL0,5 e PAL1,0) apresentaram os maiores teores no dia 0 de DPPH (Tabela 22), seguidos pelos filmes MPALER0,75; MPALCH0,75; MERCH0,75; com extrato de erva-mate (MER0,5; MER1,0; PER0,5; PER1,0) e com extrato de chá verde MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5 e PCH1,0). O filme PCH0,5 apresentou a maior redução do teor de DPPH (32,05%) e a menor redução foi o PER1,0 (6,11%). Todos os filmes apresentaram redução gradual do DPPH a cada dia monitorado.

14.3.4 Monitoramento da estabilidade dos extratos durante o armazenamento dos filmes ativos

A estabilidade dos extratos foi avaliada através da análise de cor dos filmes das embalagens de manteiga durante o armazenamento por 60 dias, com o objetivo de avaliar a descoloração como consequência da migração e/ou degradação dos extratos. Os resultados apresentados na Tabela 23, 24 e 25 mostram que para todos os filmes os parâmetros L, croma a* e croma b* tiveram redução. A luminosidade dos filmes decresceu gradativamente. Este parâmetro caracteriza a cor se é mais clara ou mais escura. Após 60 dias de armazenamento o filme MAL1,0 apresentou a maior luminosidade (64,96%) e o filme MPACH0,75 teve a maior redução (36,27%).

Tabela 23 – Valores dos parâmetros de cor do sistema Cie Lab apresentados pelos filmes ativos durante o armazenamento da manteiga

	Dia	MAL 0,5	MAL 1,0	PAL 0,5	PAL 1,0	MCH 0,5	MCH 1,0	PCH 0,5	PCH 1,0	MER 0,5	MER 1,0	PER 0,5	PER 1,0	MC	PC	MPC
L*	0	88,74± 0,21 ^a	87,76± 0,65 ^a	86,30± 0,22 ^a	85,45± 0,85 ^a	81,05± 0,15 ^a	80,97± 0,75 ^a	83,44± 0,54 ^a	82,41± 0,22 ^a	86,12± 0,35 ^a	85,91± 0,35 ^a	85,30± 0,35 ^a	85,16± 0,23 ^a	91,64± 0,24 ^a	89,20± 0,21 ^a	89,09± 0,37 ^a
	15	77,19± 0,22 ^b	75,97± 0,55 ^b	75,68± 0,20 ^b	79,55± 0,15 ^b	70,28± 0,27 ^b	70,23± 0,27 ^b	72,29± 0,13 ^b	70,69± 0,11 ^b	74,09± 0,54 ^b	75,89± 0,21 ^b	71,13± 0,14 ^b	73,64± 0,09 ^b	88,25± 0,13 ^{ab}	86,03± 0,36 ^{ab}	86,91± 0,61 ^{ab}
	30	68,94± 1,11 ^c	69,58± 1,03 ^c	68,26± 0,13 ^c	71,19± 0,06 ^c	66,13± 0,09 ^c	64,24± 0,21 ^c	65,41± 0,27 ^c	64,26± 0,08 ^c	65,13± 0,09 ^c	63,57± 0,20 ^c	67,64± 0,09 ^c	65,26± 0,03 ^c	86,09± 0,31 ^b	83,91± 0,41 ^{bc}	84,76± 0,45 ^{bc}
	60	62,14± 0,85 ^d	64,96± 0,55 ^d	61,25± 0,97 ^d	60,58± 0,55 ^d	59,99± 1,13 ^d	58,19± 0,87 ^d	60,06± 0,11 ^d	59,51± 0,44 ^d	60,75± 0,22 ^d	60,93± 0,72 ^d	61,60± 0,30 ^d	58,50± 0,30 ^d	83,87± 0,27 ^c	81,84± 0,19 ^c	81,69± 0,38 ^c
	0	-3,98± 0,04 ^a	-4,02± 0,31 ^a	-6,89± 0,04 ^a	-7,76± 0,23 ^a	-7,10± 0,03 ^a	-7,13± 0,06 ^b	-7,20± 0,08 ^b	-7,21± 0,41 ^a	-5,01± 0,28 ^a	-5,10± 0,22 ^a	-5,45± 0,22 ^b	-5,56± 0,21 ^c	-2,07± 0,13 ^a	-2,59± 0,26 ^a	-2,42± 0,21 ^a
a*	15	-3,05± 0,05 ^b	-3,35± 0,08 ^b	-6,20± 0,11 ^b	-7,31± 0,18 ^{ab}	-6,42± 0,03 ^b	-6,51± 0,20 ^b	-6,19± 0,14 ^a	-6,69± 0,07 ^b	-3,50± 0,12 ^b	-4,48± 0,06 ^b	-3,76± 0,21 ^a	-4,84± 0,12 ^a	-1,96± 0,19 ^{ab}	-2,48± 0,19 ^{ab}	-2,31± 0,27 ^{ab}
	30	-2,64± 0,39 ^c	-2,95± 0,41 ^c	-5,99± 0,32 ^c	-7,11± 0,35 ^b	-5,93± 0,67 ^c	-6,30± 0,24 ^b	-6,01± 0,25 ^a	-6,36± 0,30 ^b	-3,30± 0,27 ^{bc}	-4,11± 0,27 ^{bc}	-3,38± 0,17 ^a	-4,40± 0,41 ^{ab}	-1,93± 0,07 ^{ab}	-2,41± 0,37 ^b	2,25± 0,39 ^{bc}
	60	-2,02± 0,16 ^d	-2,40± 0,13 ^d	-4,62± 0,29 ^d	-5,37± 0,19 ^c	-5,11± 0,19 ^d	-5,84± 0,22 ^c	-5,66± 0,20 ^c	-5,75± 0,16 ^c	-3,22± 0,19 ^c	-3,98± 0,16 ^c	-2,14± 0,06 ^c	-3,98± 0,51 ^b	-1,89± 0,24 ^b	-2,36± 0,17 ^b	2,19± 0,12 ^c
	0	25,66± 4,34 ^a	29,03± 0,22 ^b	38,22± 0,51 ^a	39,41± 1,43 ^a	66,10± 0,57 ^a	66,45± 0,56 ^a	66,47± 0,55 ^a	67,17± 0,50 ^a	27,12± 0,29 ^a	27,35± 0,30 ^a	28,44± 0,28 ^a	29,24± 0,44 ^a	21,16± 0,11 ^a	24,74± 0,24 ^a	23,58± 0,22 ^a
b*	15	25,01± 0,48 ^a	26,18± 0,24 ^a	38,09± 1,97 ^a	39,09± 0,95 ^a	65,52± 0,23 ^a	66,08± 0,48 ^a	66,05± 0,75 ^a	66,38± 0,44 ^a	26,60± 0,73 ^{ab}	27,05± 0,92 ^a	27,92± 0,13 ^{ab}	28,82± 0,34 ^a	20,53± 0,27 ^b	24,06± 0,42 ^a	23,17± 0,16 ^a
	30	24,55± 0,08 ^a	25,34± 0,14 ^{ac}	37,94± 0,09 ^a	38,83± 0,33 ^a	63,95± 0,45 ^a	63,82± 0,20 ^a	65,07± 0,86 ^a	65,57± 0,60 ^a	25,27± 0,12 ^b	26,86± 0,19 ^a	26,32± 0,29 ^b	27,34± 0,23 ^b	20,24± 0,49 ^b	23,94± 0,19 ^a	22,85± 0,54 ^a
	60	22,63± 0,21 ^b	24,27± 0,23 ^c	37,72± 0,53 ^a	38,59± 0,46 ^a	63,41± 0,29 ^a	63,77± 0,06 ^a	64,33± 0,37 ^a	65,53± 0,30 ^a	24,22± 0,18 ^b	26,50± 0,20 ^a	24,72± 0,51 ^b	26,03± 0,23 ^b	19,89± 0,53 ^b	23,51± 0,37 ^a	22,59± 0,39 ^a
	0	5,68± 0,70 ^a	8,99± 4,48 ^a	14,44± 1,32 ^a	16,00± 0,75 ^a	46,44± 0,76 ^a	46,80± 0,73 ^a	42,38± 0,67 ^a	43,22± 0,29 ^a	8,64± 0,19 ^a	8,96± 0,18 ^a	6,09± 0,15 ^a	6,74± 0,71 ^a	---	---	---
ΔE	15	11,98± 1,10 ^b	13,59± 0,57 ^b	11,01± 0,81 ^b	17,19± 0,37 ^b	48,65± 0,57 ^b	49,19± 0,30 ^b	45,07± 0,44 ^b	46,01± 0,24 ^b	13,48± 0,40 ^b	12,32± 0,38 ^b	15,45± 0,11 ^b	13,48± 0,21 ^b	---	---	---
	30	17,70± 0,61 ^d	17,31± 1,60 ^c	21,30± 0,49 ^c	20,14± 0,44 ^c	48,22± 0,62 ^b	48,95± 0,35 ^{ab}	45,24± 0,53 ^b	46,20± 0,30 ^b	21,60± 0,36 ^c	23,57± 0,51 ^c	16,48± 0,51 ^c	19,06± 0,56 ^c	---	---	---
	60	21,90± 0,58 ^c	19,41± 0,85 ^d	25,12± 1,03 ^d	26,24± 0,7 ^d	49,75± 0,83 ^a	51,00± 0,71 ^b	47,37± 0,20 ^c	48,69± 0,43 ^c	23,56± 0,20 ^d	23,96± 0,69 ^c	22,30± 0,38 ^d	25,55± 0,19 ^d	---	---	---

Letras minúsculas iguais na mesma coluna significam que não há diferença significativa entre os valores, IC 95%. ±DP. Filmes de amido de mandioca controle (MC), com alecrim (MAL), chá verde (MCH), erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão controle (MPC), de amido de pinhão controle (PC), com alecrim (PAL), chá verde (PCH), erva-mate (PER), nas concentrações de 0,5%, 0,75% e 1,0%. L=luminosidade; a= croma a; b*= croma b .

Tabela 24 – Valores dos parâmetros de cor do sistema Cie Lab apresentados pelos filmes ativos durante o armazenamento da manteiga

	Dia	MPAL CH 0,75	MPAL CH 0,75	MPAL CH 0,75	MPALE R 0,75	MPALE R 0,75	MPALE R 0,75	MPERC H 0,75	MPERC H 0,75	MPER CH 0,75
L	0	85,32± 0,41 ^a	84,78± 0,74 ^b	86,01± 0,25 ^a	86,35± 0,11 ^a	85,30± 0,24 ^a	86,55± 0,23 ^a	85,15± 0,16 ^a	85,14± 0,65 ^a	86,55± 0,23
	15	73,96± 0,19 ^b	73,09± 0,16 ^b	73,51± 0,24 ^b	74,25± 0,19 ^b	73,29± 0,15 ^b	75,93± 0,17 ^b	73,92± 0,19 ^b	74,61± 0,34 ^b	73,19± 0,31 ^b
	30	65,21± 0,06 ^c	63,85± 0,31 ^c	64,79± 0,34 ^c	65,12± 0,18 ^c	65,78± 0,11 ^c	66,48± 0,14 ^c	65,24± 0,04 ^c	63,59± 0,14 ^c	64,97± 0,27 ^c
	60	58,64± 0,65 ^d	54,03± 0,27 ^d	55,82± 0,21 ^d	58,17± 0,12 ^d	59,21± 0,36 ^d	55,59± 0,54 ^d	57,54± 0,54 ^d	56,94± 0,11 ^d	56,03± 0,29 ^d
a*	0	-5,98± 0,02 ^c	-6,01± 0,22 ^a	-6,00± 0,16 ^a	-5,54± 0,09 ^a	-5,41± 0,11 ^a	-6,12± 0,06 ^b	-6,01± 0,12 ^b	-6,00± 0,13 ^a	-5,98± 0,13 ^a
	15	-3,60± 0,14 ^a	-3,49± 0,16 ^b	-3,46± 0,29 ^b	-3,79± 0,14 ^b	-3,70± 0,22 ^b	-3,61± 0,13 ^a	-3,57± 0,15 ^a	-3,67± 0,28 ^b	-3,49± 0,27 ^b
	30	-3,30± 0,38 ^{ab}	-3,16± 0,13 ^c	-3,14± 0,24 ^c	-3,75± 0,15 ^b	-3,63± 0,17 ^b	-3,43± 0,33 ^a	-3,29± 0,34 ^a	-3,46± 0,33 ^c	-3,31± 0,21 ^c
	60	-2,97± 0,16 ^b	-2,84± 0,12 ^d	-2,78± 0,23 ^d	-2,99± 0,37 ^c	-2,87± 0,34 ^c	-2,69± 0,14 ^c	-2,68± 0,10 ^c	-2,94± 0,46 ^d	-2,46± 0,13 ^d
b*	0	49,82± 1,09 ^a	50,01± 0,12 ^a	49,77± 0,18 ^a	39,59± 0,15 ^a	40,26± 0,44 ^a	40,55± 1,30 ^a	50,01± 0,21 ^a	49,82± 0,51 ^a	49,77± 0,07 ^a
	15	45,34± 0,20 ^b	45,63± 0,16 ^b	45,79± 0,13 ^b	35,06± 0,19 ^b	36,23± 0,54 ^b	36,34± 0,22 ^b	45,35± 0,24 ^b	46,29± 0,18 ^b	45,79± 0,11 ^b
	30	44,30± 0,23 ^c	44,59± 0,51 ^b	44,61± 0,34 ^b	33,18± 0,24 ^{bc}	34,65± 0,16 ^{bc}	35,47± 0,19 ^c	43,30± 0,16 ^a	44,18± 0,41 ^{bc}	43,97± 0,25 ^{bc}
	60	43,34± 0,32 ^d	43,78± 0,49 ^b	43,98± 0,16 ^b	31,89± 0,37 ^c	32,37± 0,17 ^c	33,53± 0,55 ^c	41,26± 0,53 ^c	42,01± 0,22 ^c	41,63± 0,29 ^c
ΔE	0	26,75± 0,34 ^b	27,02± 0,33 ^a	26,61± 1,23 ^a	16,54± 0,19 ^a	17,36± 1,02 ^a	17,55± 0,26 ^d	26,96± 0,13 ^b	26,78± 0,53 ^a	26,55± 0,96 ^a
	15	25,70± 0,21 ^{bc}	26,40± 0,49 ^a	26,32± 0,26 ^a	17,43± 0,12 ^a	18,92± 0,37 ^b	17,19± 0,21 ^c	25,73± 0,21 ^{bc}	26,22± 0,11 ^a	26,48± 0,15 ^a
	30	30,22± 0,56 ^c	30,65± 0,43 ^b	30,02± 0,27 ^b	22,99± 0,41 ^b	23,11± 0,21 ^c	22,93± 0,56 ^d	28,81± 0,42 ^c	30,59± 0,31 ^b	29,47± 0,24 ^b
	60	35,41± 0,47 ^e	36,94± 0,19 ^c	35,62± 0,27 ^c	27,82± 0,46 ^c	27,01± 0,34 ^d	30,71± 0,47 ^d	32,64± 0,67 ^d	33,60± 0,34 ^c	34,05± 0,29 ^c

Letras minúsculas iguais na mesma linha significam que não há diferença significativa com relação ao tempo de estocagem, em nível de confiança de 95%. ±DP: desvio padrão. Filmes de amido de mandioca controle (MC), com alecrim (MAL), chá verde (MCH), erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão controle (MPC), com alecrim e chá verde (MPALCH), alecrim e erva-mate (MPALER), chá verde e erva-mate (MPCHER), de amido de pinhão controle (PC), com alecrim (PAL), chá verde (PCH), erva-mate (PER), nas concentrações de 0,5%, 0,75% e 1,0%. L=luminosidade; a=croma a; b*=croma b.

Tabela 25 - Porcentagem de variação entre o início e o final dos dias de armazenagem (0-60)

	L	a*	b*	ΔE
MC	8,48	8,69	6,01	---
PC	8,25	8,88	4,97	---
MPC	8,31	9,49	4,19	---
MAL0,5	29,98	49,32	11,79	-285,34
MAL1,0	25,97	40,21	16,40	-115,98
PAL0,5	29,02	32,89	1,31	-73,90
PAL1,0	29,10	30,79	2,07	-64,00
MCH0,5	25,98	28,02	4,06	-7,11
MCH1,0	28,12	18,09	4,02	-8,95
PCH0,5	28,02	21,34	3,21	-11,79
PCH1,0	27,79	20,29	2,43	-12,66
MER0,5	29,46	35,72	10,69	-172,74
MER1,0	29,07	21,89	3,10	-167,35
PER0,5	27,78	60,79	13,08	-266,22
PER1,0	31,30	28,35	10,97	-279,17
MPALCH0,75	34,78	50,27	13,00	-32,39
MPALCH0,75	36,27	52,74	12,45	-36,72
MPALCH0,75	35,10	53,66	11,63	-33,86
MPALER0,75	32,63	46,02	19,44	-68,18
MPALER0,75	30,58	46,95	12,73	-55,52
MPALER0,75	35,76	55,99	17,29	-74,98
MPERCH0,75	32,42	55,47	17,49	-21,06
MPERCH0,75	33,12	51,00	15,67	-25,46
MPERCH0,75	35,26	58,86	16,36	-28,22

Letras minúsculas iguais na mesma coluna significam que não há diferença significativa com relação ao tempo de estocagem, em nível de confiança de 95%. \pm DP: desvio padrão. Filmes de amido de mandioca controle (MC), com alecrim (MAL), chá verde (MCH), erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão controle (MPC), com alecrim e chá verde (MPALCH), alecrim e erva-mate (MPALER), chá verde e erva-mate (MPCHER), de amido de pinhão controle (PC), com alecrim (PAL), chá verde (PCH), erva-mate (PER), nas concentrações de 0,5%, 0,75% e 1,0%. L=luminosidade; a= croma a; b*= croma b.

Os valores de croma a* dos filmes também diminuíram, ou seja, a cor verde reduziu, indicando a degradação da clorofila dos extratos adicionados aos filmes. Os filmes controles (MC e PC) e o filme MCH1,0 tiveram as menores reduções (8,48%, 8,25% e 18,09% respectivamente), a maior degradação da cor verde foi obtida pelo filme PER0,5 (60,80%).

Para o croma b* responsável pela coloração amarela dos filmes a menor redução foi obtida pelo filme PAL0,5 (1,32%) e a maior redução pelo MPALER0,75

(19,45%). Para todos os filmes a redução ocorreu de forma gradual. Os filmes com chá verde apresentaram maior tendência inicial para o amarelo MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5; PCH1,0.

Quanto à diferença de cor dos filmes em relação ao controle a maior redução/degradação dos extratos foi alcançada pelo filme MAL0,5 os pontos centrais apresentaram comportamento semelhante entre si. Na Tabela de 24 são mostrados os dados da análise colorimétrica dos filmes com o teste de Tukey ao nível de confiança de 95%. Os filmes com extrato de alecrim e erva-mate apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) na diferença de cor, com exceção do MER1,0.

14.4 EFICIÊNCIA COMO EMBALAGEM ATIVA: AÇÃO ANTIMICROBIANA

Os diâmetros de halo de inibição dos filmes biodegradáveis controle e com os extratos estudados foram comparados (Figura 34 e 35).

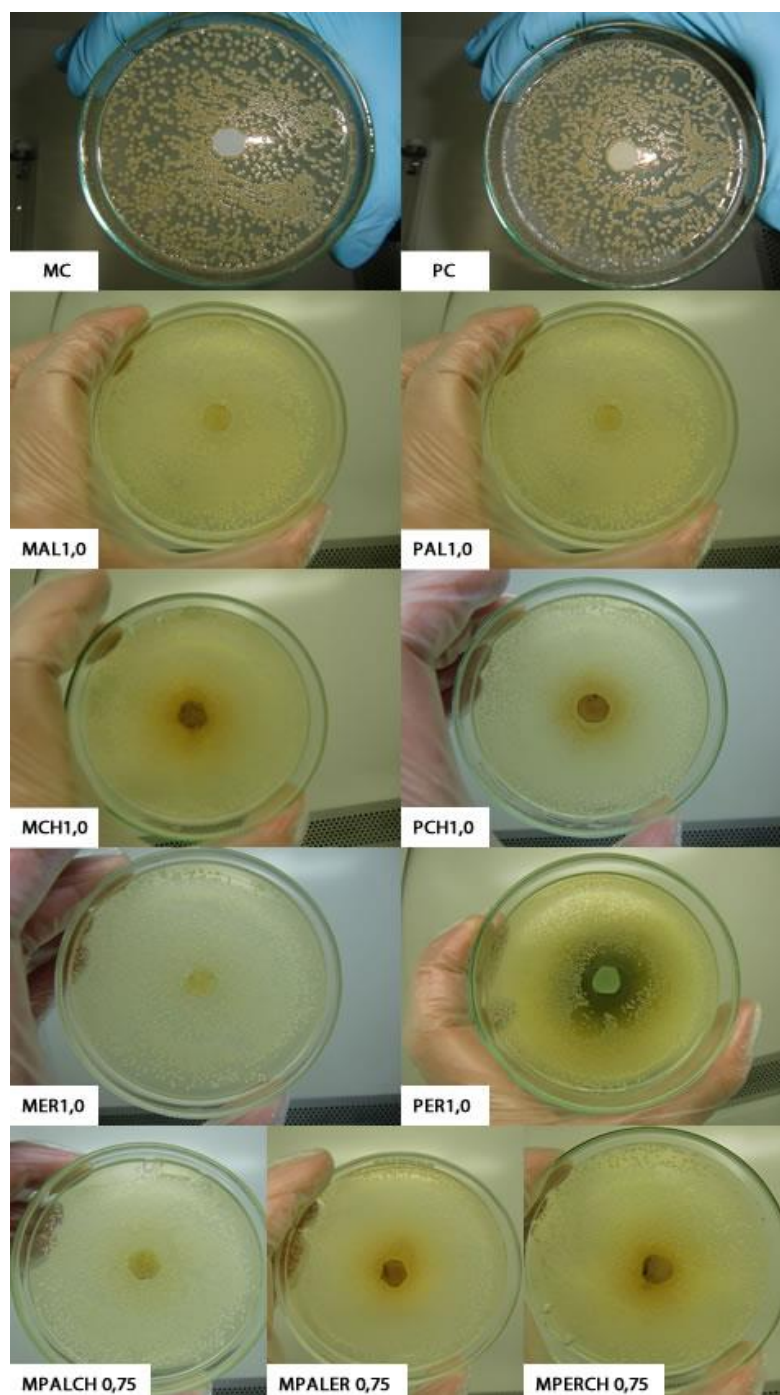


Figura 34 – Ação antimicrobiana dos filmes sobre o *Staphylococcus aureus* (teste do halo de inibição)

Filmes de amido de mandioca controle (MC), com alecrim (MAL), chá verde (MCH), erva-mate (MER), com alecrim e chá verde (MPALCH), alecrim e erva-mate (MPALER), chá verde e erva-mate (MPCHER), de amido de pinhão controle (PC), com alecrim (PAL), chá verde (PCH), erva-mate (PER), nas concentrações de 0,75% e 1,0%.

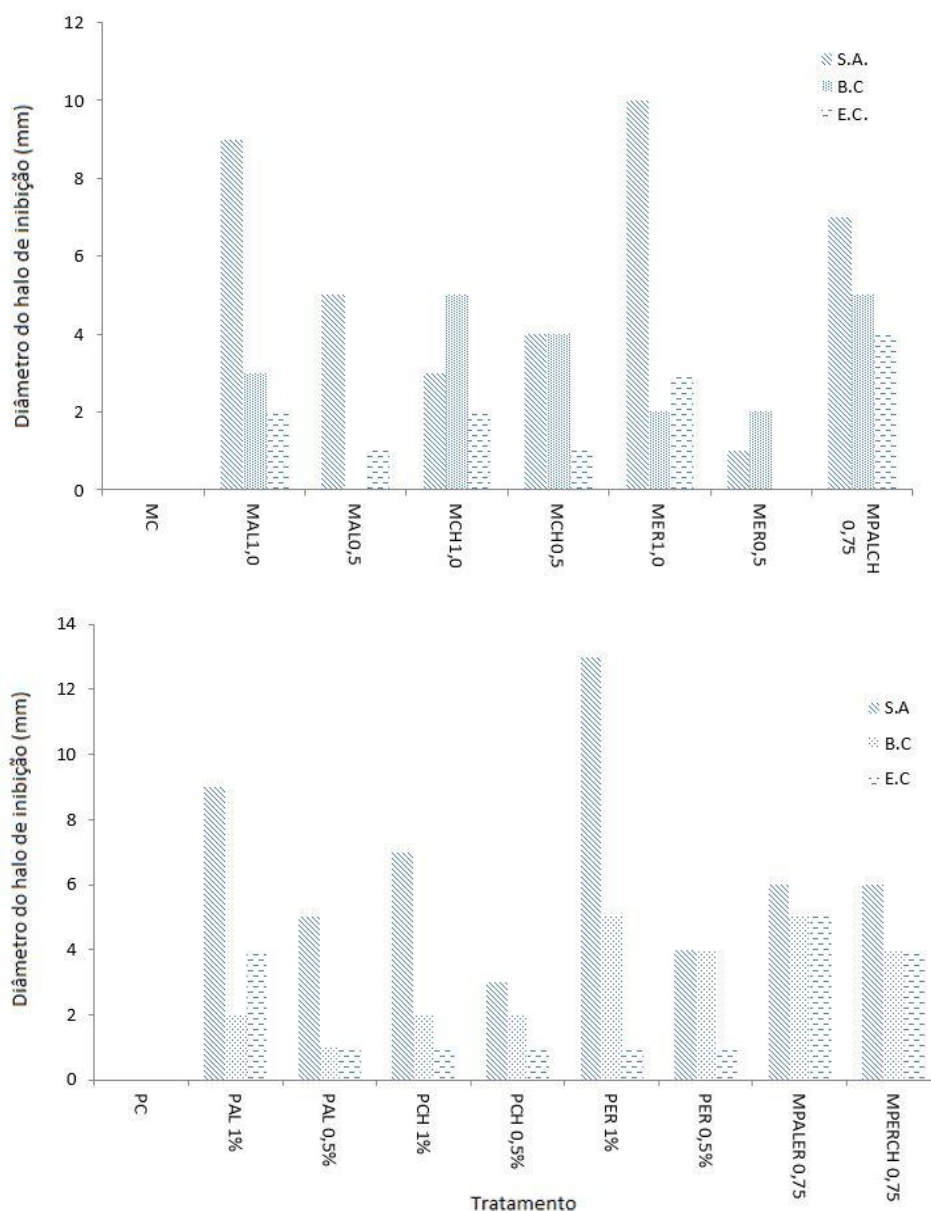


Figura 35 - Comparação dos diâmetros do halo de inibição dos filmes biodegradáveis para a S.A.= *Stafhylococcus aureus*; B.C.= *Bacillus cereus*; E.C.= *Escherichia coli*.

Filmes de amido de mandioca controle (MC), com alecrim (MAL), chá verde (MCH), erva-mate (MER), de amidos de mandioca e pinhão com alecrim e chá verde (MPALCH), alecrim e erva-mate (MPALER), chá verde e erva-mate (MPCHER), de amido de pinhão controle (PC), com alecrim (PAL), chá verde (PCH), erva-mate (PER), nas concentrações de 0,5%, 0,75% e 1,0%.

O método da difusão em disco, ou seja, medida do diâmetro do halo de inibição é de fácil aplicação e por utilizar pequena quantidade de amostra, pode ser utilizado como um teste qualitativo o qual pode indicar rapidamente se filmes com extratos vegetais exibem algumas variedades de atividade antimicrobiana.

Os filmes controle (MC, PC e MPC) não apresentaram halo de inibição para *Stafhylococcus aureus*; *Bacillus cereus* e *Escherichia coli*.

Como se observa na Figuras 34 a formação do halo de inibição de crescimento celular, em geral, foi maior na presença do extrato nas concentrações de 1% e 0,75%.

Os filmes mais efetivos na inibição do crescimento do *S. aureus*, ou seja que apresentou o maior halo de inibição foi com o extrato de erva-mate com o filme de pinhão (PER1,0 – 13 mm) e mandioca (MER1,0 – 10 mm), seguido pelos filmes com alecrim a 1% que tanto para o filme a base de amido de pinhão (PAL1,0) como o de mandioca (MAL1,0), apresentaram diâmetro médio do halo de inibição de 9 mm, ou seja, foram efetivos na inibição do crescimento de *S. aureus*, e o menor halo de inibição foi obtido pelo filme MER0,5 (1 mm).

Para o *B. cereus* os maiores halos de inibição foram apresentados pelos filmes PER1,0 (5 mm), MCH1,0 (5 mm), MPALER0,75 (5 mm) e MPALCH0,75 (5 mm). O filme MAL0,5 (0 mm) não inibiu o *B. cereus* e o PAL0,5 apresentou diâmetro de halo de inibição de 1 mm.

Para a *E. coli* os maiores diâmetros médio dos halos de inibição, portanto foram mais efetivos na inibição do crescimento de *E. coli*, foram apresentados pelos filmes com combinações de extratos (alecrim, chá verde e erva-mate) MPALER0,75 (5 mm), MPALCH0,75 (4 mm) MPERCH0,75 (4 mm) e PAL1,0 (4 mm). O filme MER0,5 (0 mm) não inibiu a *E. coli* e o MAL0,5; MCH0,5; PAL0,5; PCH0,5; PCH1,0; PER0,5 e PER1,0 apresentaram diâmetro de halo de inibição de 1 mm.

De acordo com Sejas et al. (2003), a difusão do antimicrobiano leva à formação de um halo de inibição do crescimento bacteriano, cujo diâmetro é inversamente proporcional à concentração inibitória mínima (MIC). Esse método é qualitativo, ou seja, permite classificar a amostra bacteriana em suscetível (S) – com diâmetros acima de 18 mm; intermediária (I) – com diâmetros entre 9 e 18 mm ou resistente (R) ao antimicrobiano – com diâmetros menores que 9 mm. Com esta consideração os filmes foram mais efetivos na inibição do crescimento do *S. aureus*, o PER1,0 (13 mm) e o MER1,0 (10 mm), seguido pelos filmes PAL1,0 (9 mm) e MAL1,0 (9 mm) classificados como intermediários (I) ao antimicrobiano na inibição do crescimento de *S. aureus*, e os demais filmes foram classificado como resistentes (R) ao *S. aureus*.

Os meios pelos quais os microrganismos são inibidos por extratos parecem incluir diferentes modos de ação. As inibições mais frequentes envolvem componentes fenólicos, os quais sensibilizam a bicamada lipídica da membrana

celular e alteram a atividade dos canais de cálcio, causando aumento da permeabilidade e liberação dos constituintes intracelulares vitais. Também podem ocorrer danos ao sistema enzimático do microrganismo envolvido na produção de energia e na síntese de componentes estruturais, bem como a destruição ou inativação do material genético (PORTE e GODOY, 2001).

15. CONCLUSÃO

A manteiga teve o maior índice de peróxidos no dia 30.

A manteiga armazenada sem embalagem foi a que apresentou o pior resultado, com maior índice de peróxido.

As embalagens ativas desenvolvidas tiveram os melhores resultados, reduzindo o índice de peróxido inclusive se comparado com a embalagem tradicional.

Ao longo do período de oxidação acelerada houve degradação da cor dos filmes, devido a redução dos fenóis totais.

Os fenóis totais reduziram ao longo do armazenamento, entretanto ao final de 60 dias todos ainda apresentavam 36 – 71% de sua quantidade total.

A atividade antioxidante, medida pelo DPPH teve uma leve redução de aproximadamente 16% para todas as amostras no final dos 60 dias analisados.

Ao longo do armazenamento a atividade antioxidante manteve-se aproximadamente constante, ou seja, os filmes são bem estáveis.

Os filmes com extrato de alecrim (MAL0,5; MAL1,0; PAL0,5 e PAL1,0) apresentaram os maiores teores no dia 0 de fenóis totais e DPPH, seguidos pelos filmes com combinações de extratos MPALER0,75; MPALCH0,75; MERCH0,75; com extrato de erva-mate (MER0,5; MER1,0; PER0,5; PER1,0) e com extrato de chá verde MCH0,5; MCH1,0; PCH0,5 e PCH1,0). Os filmes com os maiores teores de fenóis totais e DPPH, apresentaram as maiores reduções desses compostos e sofreram o menor processo oxidativo, ou seja, resultaram nas melhores ações antioxidantes. Todos os filmes apresentaram redução significativa de fenóis totais após 60 dias, sugerindo a existência de uma migração desses compostos dos filmes para a manteiga orgânica durante o armazenamento, comprovando assim que a presença destes compostos pode ser a responsável por impedir/ retardar a oxidação da manteiga orgânica.

Os filmes que minimizaram a oxidação dos extratos (FT e DPPH) foram obtidos com a incorporação de alecrim foi observado que a manteiga embalada nestes filmes foi menos oxidada. Os menores aumentos do índice de peróxido foram para os filmes com alecrim e chá verde; e os maiores aumentos foram para os filmes com erva-mate, ou seja, esses filmes protegeram menos a manteiga da oxidação.

Os filmes com alecrim são os que mais se destacaram como alternativas viáveis de embalagens ativas antioxidantes para reduzir a oxidação lipídica da manteiga orgânica embalada.

Todos os filmes produzidos inibiram o *B. cereus*., o *S. aureus*. e a *E. coli*.

O filme que mais inibiu o *Bacillus cereus* foi PER1,0; MPALER0,75; MPALCH0,75; a *Staphylococcus aureus* foi PER1,0; MER1,0 e a *Escherichia coli* foi MPALER0,75; MPALCH.

O processo de extrusão aplicado aos extratos não destruiu os constituintes que exercem efeito antioxidante e antimicrobiano nos extratos estudados.

CONCLUSÃO GERAL

A formulação com amido de mandioca, amido de pinhão, PBAT, glicerol, extrato de alecrim, extrato de chá verde e extrato de erva-mate apresentaram boa processabilidade e permitiu a produção de filmes pelo processo de extrusão sopro em escala piloto para obtenção de filmes biodegradáveis ativos estáveis com extratos naturais com efeito antioxidante e antimicrobiano para embalar manteiga orgânica.

O trabalho permitiu a caracterização, antes e após armazenamento em ambiente refrigerado (5°C) das propriedades mecânicas, de barreira e ópticas, bem como, a avaliação da eficácia antioxidante e antimicrobiana desses filmes quando aplicados como embalagem.

Após armazenamento refrigerado foi observado diminuição no parâmetro alongação máxima e aumento nos parâmetros de resistência a tração, módulo elástico, PVA e opacidade.

A fonte de amido e o tipo de extrato não influenciaram a avaliação da superfície (MEV). Mas, influenciaram a diferença de cor dos filmes em relação ao controle, a espessura e a alongação máxima dos filmes, sendo os filmes com maior diferença de cor e os mais espessos, os obtidos com amido de pinhão e chá verde; e os filmes com maior alongação obtidos com amido de pinhão e alecrim.

Os extratos não alteraram a estabilidade térmica dos filmes (TGA), mas influenciaram no aumento da temperatura de fusão (DSC), e também na resistência a tração dos filmes. Sendo o filme que apresentou a maior temperatura de fusão e a maior resistência a tração o filme com extrato de alecrim.

Quando comparados os filmes com extratos de alecrim, de chá verde e erva-mate os filmes de alecrim apresentaram-se menos espessos, mais luminosos, com menor diferença de cor, maior resistência a tração e maior alongação. Portanto os filmes que mais se destacaram foram com extrato de alecrim.

Na avaliação da ação antioxidante, as embalagens ativas desenvolvidas reduziram o índice de peróxido da manteiga orgânica, inclusive se comparado com a embalagem tradicional. Sendo que a manteiga armazenada sem embalagem apresentou o maior índice de peróxido.

Ao longo do período de oxidação acelerada houve degradação da cor dos filmes, devido a redução dos fenóis totais, entretanto ao final de 60 dias todos os filmes ainda apresentavam fenóis.

A atividade antioxidante, medida pelo DPPH teve uma leve redução de aproximadamente 16% para todas as amostras no final dos 60 dias analisados.

Os filmes com alecrim são os que mais se destacaram como alternativas viáveis de embalagens ativas antioxidantes para reduzir a oxidação lipídica da manteiga orgânica embalada.

Todos os filmes produzidos inibiram o *B. cereus*., o *S. aureus*. e a *E. coli*.

O processo de extrusão aplicado aos extratos não destruiu os constituintes que exercem efeito antimicrobiano nos extratos estudados.

O desenvolvimento de embalagem ativa antioxidante do presente estudo pode ser utilizado para embalar manteiga orgânica, a fim de retardar a sua oxidação, e consequentemente manter a estabilidade do produto embalado.

CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO

- Produção de uma embalagem ativa estável para estocagem e produção industrial.
- Embalagem ativa, em geral, possuem dificuldade em manter o princípio ativo estável após armazenagem.
- Desenvolvimento de embalagem biodegradável ativa eficaz com amido de pinhão e mandioca para conservação de alimento.
- Utilização dos extratos de alecrim, chá verde e erva-mate juntos nas embalagens ativas de amido.
- Agregar valor à agroindústria brasileira de amidos e produtos lácteos (manteiga), para atender a demanda por qualidade em um mercado cada vez mais competitivo.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **Relatório anual do perfil da Indústria Brasileira de Transformados Plásticos**, 2015. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/2016/perfil_2015_ok.pdf> Acesso em: 07/10/2016.

ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, São Paulo, 2008.

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D.; HEON, K. Comparative thermal analysis of two biopolymers, starch and cellulose, **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 50, p. 7-17, 1997.

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. The effect of chemical modification on starch studied using thermal analysis, **Thermochimica Acta**, v. 324, p. 1-8, 1998.

ALAVI, S. H. CHEN, K. RIZVI, S. S. Rheological characteristics of intermediate moisture blends of pregelatinized and raw wheat starch. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 50, p. 6740 – 6745, 2002.

ALI DADFAR, S. M.; ALEMZADEH, I.; REZA D. S. M.; VOSOUGHI, M. Studies on the oxygen barrier and mechanical properties of low density polyethylene/organoclay nanocomposite films in the presence of ethylene vinyl acetate copolymer as a new type of compatibilizer. **Materials and Design**, v. 32, p.1806-1813, 2011.

ALMEIDA-DÓRIA, R. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Antioxidant activity of rosemary and oregano ethanol extracts in soybean oil under thermal oxidation. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n° 2, p. 197-203, 2000.

ALVES, V. D.; MALI .S ; BELÉIA A ; GROSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.941-946, 2007.

AMBRÓSIO, C. L. B.; GUERRA, N. B.; MANCINI-FILHO, J. Características de identidade, qualidade e estabilidade da manteiga de garrafa. Parte I – Características de identidade e qualidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 3, set./dez. 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E96-00**: Standard test method for water vapor transmission of materials. Philadelphia, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D882-02**: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Philadelphia, 2002.

AMBRÓSIO, C. L. B.; GUERRA, N. B.; MANCINI- FILHO, J. Características de identidade, qualidade e estabilidade da manteiga de garrafa. Parte II – Estabilidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 23, n. 3, set./dez. 2003.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method Cd 8-53].

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 2000. [AOCS Official method Cd 8b-90].

ANBINDER, P.S.; DELADINO, L.; NAVARRO, A.S.; AMALVY, J.I.; MARTINO, M.N. Yerba mate extract encapsulation with alginate and chitosan systems: Interactions between active compound encapsulation polymers. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v.1, p.80-87, 2011.

ANSEL, H.C., POPOVICH, N.G., ALLEN, L.V., **Formas Farmacêuticas e Sistemas de Liberação de Fármacos**, São Paulo: Editorial Premier, 2000.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p. 232-240, 2007.

ASOLINI, F.C.; TEDESCO, A.M.; CARPES, S.T. Atividade antioxidante e antibacteriana dos compostos fenólicos dos extratos de plantas usadas como chás. **Brazilian Journal of food technology**. v. 9, n. 3, p. 209-215, 2006.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized strach: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.111-122, 2004.

BANGYEKAN, C. AHT-ONG, D. SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 61 -71, 2006.

BARBOSA, A.; SANTOS, K.; PINHEIRO, M.; MÉLO, S. I ; MENDONÇA, F ; DIZ, F ; TABOSA, A. L ; TAINARA, M. R ; FONSECA, R ; CARDOSO, J ; HERNANDEZ, M. M; PADILHA, F . **Production and characterization of films from nanocomposite coating of sunflower seeds. BMC Proceedings**, v. 8, p. P225, 2014.

BASF. Product information Ecoflex F BX 7011, 2004. Disponível em:<<http://www.basf.de/ecoflex>>. Acesso em: 05/03/2016.

BASTOS, D. H. M.; OLIVEIRA, D. M.; MATSUMOTO, R. L. T.; CARVALHO, P. O.; RIBEIRO, M. L.; Yerba mate: Pharmacological properties, research and biotechnology. Medicinal and Aromatic Plant. **Science and Biotechnology**, v. 1, n.1, p. 37-46, 2007.

BELLO-PÉREZ, L. A.; GARCIA-SIÁREZ, F.J.; MERCEDEZ-MONTEALVO, G.; NASCIMENTO, J.R.O.; LAJOLO, F.M.; CORDENUNSI, B.R. Isolation and Characterization of Starch from Seeds of *Araucaria brasiliensis*: **A Novel Starch for Application in Food Industry**, Starch/Stärke, v. 58, n° 6, p. 283-291, 2006.

BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G. ; CARVALHO FILHO, M. A. S.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. The thermal, rheological and structural properties

of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures. **Thermochimica Acta** (Print) , v. 552, p. 65-69, 2013.

BERTUZZI, M.A.; ARMADA, A.; GOTTIFREDI, J.C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, v.82, p.17-25, 2007.

BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 69, p. 60 -78, 1991.

BIQUET, B.; LABUZA, T.P. Evaluation of the moisture permeability characteristics of chocolate films as an edible moisture barrier. **Journal of Food Science**, v.53, n°.4, p.989-998, 1988.

BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p.1102–1109, 2010.

BRAGA, L. R.; PERES, L. Novas tendências em embalagens para alimentos: revisão. **Boletim CEPPA**, v. 28, n°1, p. 69-84, Curitiba, 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Conjunta nº 18, de 28 de maio de 2009. **Regulamento Técnico para o processamento, armazenamento e transporte de Produtos Orgânicos**, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 146 de 7 de março de 1996. **Regulamentos Técnicos de Identidade e Qualidade dos Produtos Lácteos**, 1996.

BRAND-WILLIAMS W, CUVELIER, M. E., BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science Technology**, v. 28, n. 1, p.25-30, 1995.

BRODY, A. L. What's active in Active Packaging. **Food Technology**, v. 55, n. 9, 2001.

CABRERA, C.; GIMENEZ, R.; LOPEZ, M. C. Determination of tea components with antioxidant activity. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 51, p. 4427-35, 2003.

CAMPANELLA, L.; BONANNI, A.; TOMASSETTI, M. Determination of antioxidant capacity of samples of different types of tea, or of beverages based on tea or other herbal products, using a superoxide dismutase biosensor. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 32, p. 725-36, 2003.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2002. p.183.

CANEVAROLO, S. V. **Técnica de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2004.

CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; LELES, M. I. G.; MENDES, R. A.; IONASHIRO, M. Preparation and Thermal decomposition of solid state cinnamates of lighter trivalent lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 59, p. 669-674, 2000.

CAPELLA, A. C. V.; PENTEADO, P. T. P. S.; BALBI, M. E. Semente de *Araucaria angustifolia*: aspectos morfológicos e composição química da farinha. **Boletim CEPPA**, v. 27, n. 1, p. 135-142, 2010.

CEPEA. Centro de estudos avançados em economia aplicada. MANDIOCA/CEPEA: Produção de fécula ultrapassa 750 mil t em 2015. Disponível em: <www.cepea.esalq.usp.br>. Acesso em 26/07/2016.

CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.; DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: CEREDA, M. P. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v.3, p. 704-711, 2003. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas).

CHANG, Y. P. KARIM, A. A. SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 1 – 8, 2006.

CHARANJIT, K.; HARISH C. K. Anti-oxidant activity and total phenolic content of some Asian vegetables. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 37, n° 2, p. 153-161, 2002.

CHOI, W. S.; HAN, J. H. Physical and mechanical properties of pea-protein-based edible films. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 66, n° 2, p. 319-322, 2001.

CHU. Y.; HSU, H. Effects of antioxidants on peanut oil stability. **Food Chemistry**, v. 66, n° 1, p. 29-34, 1999.

CLEMENTE, M. G.; ABREU, L. R. Caracterização química, físico-química e rancidez oxidativa de manteiga de garrafa. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 2, mar./abr. 2008.

CLIFFORD, M. N.; SCALBERT, A. Ellagitannins: occurrence in food, bioavailability and cancer prevention. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, p. 362 – 372, 1999.

CORDENUNSI, B.R.; MENEZES E.W.; GENOVESE M.I.; COLLI, C.; SOUZA, A.G.; LAJOLO, F.M. Chemical composition and glycemic index of Brazilian Pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 3412-3416, 2004.

CORRADINI, E.; ELITON, C. L.; MEDEIROS, S.; CARVALHO, A.J.F.; CURVELO, A. A.S.; MATTOSO, L. H. C., Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, n° 4, p. 268-273, São Paulo, 2005.

COULTATE, T.P., "Food: The Chemistry of its Components", **Royal Society of Chemistry Paperbacks**, 3ª ed, cap.3, p.26 , London, 1996.

CUVELIER, M.; RICHARD, H.; BERSET, C. Antioxidative activity and phenolic composition of pilot-plant and commercial extracts of sage and rosemary. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 73, n° 5 p. 645-652, 1996.

CHOI, W. S.; HAN, J. H. Physical and mechanical properties of pea-protein-based edible films. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 66, n° 2, p. 319-322, 2001.

CTBE – LABORATÓRIO NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO BIOETANOL. Disponível em: <<http://www.bioetanol.org.br/destaques/detalhe.php?ID=MjE=>>>. Acesso em: 19 de fevereiro de 2014.

CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M. T.; VÁZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v.73, p.55-63, 2008.

DA COSTA, F. J. O. G.; LEIVAS, C. L.; WASZCZYNSKYJ, N.; DE GODOI, R. C.; HELM, C. V. ; COLMAN, T. A. D. ; SCHNITZLER, E. Characterisation of native starches of seeds of *Araucaria angustifolia* from four germplasm collections. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 565, p. 172-177, 2013.

DEBIAGI, F.; IVANO, L. R. P. F. M.; DO NASCIMENTO, P. H. A.; OLIVEIRA, S. M. Embalagens biodegradáveis de amido reforçadas com fibras lignocelulósicas provenientes de resíduos agroindustriais. *BBR - Biochemistry and Biotechnology Reports*, v. 1, p. 57-67, 2013.

DEMIATE, I. M.; KONKEL, F. I. E.; PEDROSO, R. I. A. Avaliação da qualidade de amostras comerciais de doce de leite pastoso – composição química. **Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 6, n 2, 2001.

DE MORAIS, E. C.; STEFANUTO, A.; KLEIN, G. A.; BOAVENTURA, B. C. B.; ANDRADE, F.; WAZLAWIK, E.; DI PIETRO, P. F.; MARASCHIN, M.; SILVA, E. L. Consumption of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) improves serumlipid parameters in healthy dyslipidemic subjects and provides an additional LDL-cholesterol reduction in individuals on statin therapy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 8316–8324, 2009.

DIAS, M. V.; DE MEDEIROS, H. S.; SOARES, N. F. F.; DE MELO, N. R.; BORGES, S. V.; CARNEIRO, J. D. S.; PEREIRA, J. M. T. A. K. Development of low-density polyethylene films with lemon aroma. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, p. 167-171, 2013.

GAMA, T. M. M. T. B.; MASSON, M. L.; HARACEMIV, S.M. C.; ZANETTE, F.; CÓRDOVA, K. R. V. A influência de tratamentos térmicos no teor de amido, cor e aparência microscópica de pinhão nativo (*Araucaria Angustifolia*) e pinhão

proveniente de polinização controlada. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 04, n. 2, p. 161-178, 2010.

GARCÍA, E. A.; FERIA, S. S.; VILLALOBOS, J. R.R.; GONZÁLEZ, F. R.; PÉREZ, A. J.; HUICOCHEA, A. F. Properties of Edible Films Based on Oxidized Starch and Zein. **International Journal of Polymer Science**, 2014.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; SHIRAI, M. A.; LAZARETTI, M. M.; Yamashita, F.; MULLER, C. M. O.; MALI, S.. Improving action of citric acid as compatibilizer in starch/polyester blown films. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 305-312, 2014.

GILBERT, S.; CUQ, B.; GONTARD, N. Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials. **Food Additives and Contaminants**, v.14, p.741-751, 1997.

GHASEMLOUA, B. M.; ALIHEIDARIC, N.; FAHMID, R.; ALIABADIE, S. S.; KESHAVARZF, B.; CRANG, M. J.; KHAKSARE, R. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 1117–1126, 2013.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of main process variables on films properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v.57, p. 190-100, 1992.

FAKHOURI, F. M. ; COSTA, D. L. M. G. ; YAMASHITA, F.; MARTELLI, S. M. ; JESUS, R. C. ; ALGANER, K. ; COLLARES-QUEIROZ, F. P. ; INNOCENTINI-MEI, L. H. . Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, p. 681-689, 2013.

FANG, X.; WADA, S. Enhancing the antioxidant effect of α -tocopherol with rosemary in inhibiting catalyzed oxidation caused by Fe^{2+} and hemoprotein. **Food Research International**, vol. 26, n°6, p. 405-411, 1993.

FANG, ZP; ZENG, MF; CAI, GP; XU, CW, Application of phase dispersion-crosslinking synergism on recycling commingled plastic wastes. **Journal of applied polymer science**, v. 82, n. 12, p. 2947-2952, 2001.

FERREIRA, L. M.; MARTINES, E.; RIZZATTO, M. L; AKL, E. R. Filmes biodegradáveis com óleos essenciais de laranja e canela: estudo sobre produção e inibição do crescimento de microrganismos. **Ciência e cultura - Revista Científica Multidisciplinar do Centro Universitário da FEB**, São Paulo, v. 4, n. 1, p. 93-103, jun. 2009.

FELLOWS, P. J. Tecnologia do processamento de alimentos – **Princípios e práticas**. 2ª edição. Artmed, Porto Alegre, 602p. 2006.

FIDELIS, J. C. F. ; MONTEIRO, A. R. G. ; SCAPIM, M. R. S. ; MONTEIRO, C. C. F. ; CLAUS, T. ; MORAIS, D. R. ; VISENTAINER, J. V. ; YAMASHITA, F. . Development

of an active biodegradable film containing tocopherol and avocado peel extract. **Italian Journal of Food Sciences**, v. 27, p. 468-475, 2015.

FIL 80 : 1977. **Butter - Determination of Water, Solids-non-Fat and Fat Contents on the Same Test Portion.**

FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATI, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, 224p, 2001.

FURTADO, R. F.; ALVES, C. R.; OLIVEIRA, P.F. Estudo da estabilidade da manteiga da terra em embalagem de Sisal. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza – CE. v. 37, n. 3, p. 304-307, 2006.

GIRON, D. Applications of thermal analysis and coupled techniques in pharmaceutical industry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.68, p.335-357, 2002.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of main process variables on films properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v.57, p. 190-100, 1992.

GORDON, M. H.; KOURIMSKÁ, L. Effect of antioxidants on losses of tocopherols during deep-fat frying. **Food Chemistry**, v. 52, p. 175-177, 1995.

GROXKO, M. Análise da conjuntura agropecuária safra 2015/16 mandioca. Curitiba: Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná, 2016. Disponível em: <www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/2016/mandioca_2015_16.pdf>. Acesso em: 26/07/2016.

GU, S. Y; ZHANG, K; REN, J; ZHAN, H. Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 79-85, 2008.

GUERRA, N. B.; LAJOLO, F. M. Ação antioxidante de especiarias face diferentes atividades de água. **Ciência Tecnologia Alimentos**, Campinas, v. 25, nº 1, p. 45-50, 2005.

GUERRINI, L.M.; PAULIN, P. I. F; BRETAS, R.E.S; BERNARDI, A. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, n.1, p.38-45, 2004.

HELMAN, H. Os bastidores da cor – manual de consulta. **Cromex**, São Paulo, 2004.

HILL, S. E. LEDWARD, D. A. MITCHELL, J. R. **Functional properties of food macromolecules**. Grã Bretanha: Ed. Aspen Publication, 348p.,1998.

HOTCHKISS, J.H. Safety considerations in active packaging. In: ROONEY, M.L. **Active food packaging**. Glasgow: Chapman & Hall, p. 238-255, 1995.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Estatística da Produção Agrícola, 2016. Disponível em: <

ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Fasciculo_Indicadores_IBGE/estProdAgr_201601.pdf>. Acesso em: 26/07/2016.

IOP, S. C. F.; SILVA, R. S. F.; BELEIA, A. P. Formulation and evaluation of dry dessert mix containing sweetener combinations using mixture response methodology. **Food Chemistry**, vol. 66, p. 167-171, 1999.

IONASHIRO, Y; FERTONANI, F. L. ; MELIOS, C. B. ; IONASHIRO, M. . Thermal Studies of solid 2-methoxybenzylidenepyruvate of lighter trivalent lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 299-303, 2005.

JAISWAL, R.; SOVDAT, T.; VIVAN, F.; KUHNERT, N. Profiling and characterization by LC–MSn of the chlorogenic acids and hydroxycinnamoylshikimate esters in mate (*Ilex paraguariensis*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p.5471-5484, 2010.

JARDINI, F. A.; MANCINI FILHO, J. Avaliação da atividade antioxidante em diferentes extratos da polpa e sementes da romã (*Punica granatum*, L.). **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 43, nº 1, 2007.

JHOO, J. Antioxidant and anti-cancer activities of green and black tea polyphenols. In: SHAHIDI, F.; HO, C. **Antioxidant Measurement and Applications**. Washington DC: ACS Symposium, cap. 15, p. 215-223, 2007.

JONGBERG, S. Effect of green tea or rosemary extract on protein oxidation in Bologna type sausages prepared from oxidatively stressed pork. **Meat Science**, Amsterdam, v. 93, p. 538-546, 2013.

KALEMBA, D.; KUNICKA, A. Antibacterial and antifungal properties of essential oils. **Current Medicinal Chemistry**, v.10, p. 813-819, 2003.

KARPINSKA, M.; BOROWSKI, J.; DANOWSKA-OZIEWICZ, M. The use of natural antioxidants in ready-to-serve food. **Food Chemistry**, Amsterdam, v.72, p. 5-9, 2001.

KARRE,L.; LOPEZ,K.; GETTY, K. J. K. Natural antioxidants in meat and poultry products. **Meat Science**, Amsterdam, v.94, p. 220-227, 2013.

KIAEIFAR, A.; SAFFARI, M.; KORD, B. Comparative Investigation on the mechanical properties of wood plastic composites made of virgin and recycled plastics. **World applies science journal**, v. 14, n. 5, p. 735 – 738, 2011.

KIJCHAVENGKUL, T. AURAS, R; RUBINO, R; NGOUAJIO, M; FERNANDES, R.T. Assessment of aliphatic–aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: Field study. *Chemosphere*, v. 71, p. 942 – 953, 2008.

LABUZA, T.P.; BREENE, W.M. Applications of "active packaging" for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 13, n. 1, p. 1-69, 1989.

LACERDA, L. G. ; SILVA CARVALHO FILHO, M. A. ; DEMIATE, I. M. ; BANNACH, G. ; IONASHIRO, M. ; SCHNITZLER, E. . Thermal behaviour of corn starch granules under action of fungal-amylase. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93, p. 445-449, 2008.

LACHMAN, L., LIEBERMAN, H.A., KANING, J.L., **Teoria e Prática na Indústria Farmacêutica**, Lisboa: Fundação Calouste, v. 1 e 2, 2001.

LAMARÃO, R. C., FIALHO, E. Functional aspects of green tea catechins in the cellular metabolism and their relationship with body fat reduction. **Revista de Nutrição**, v. 22, n. 2, 2009.

LAROTONDA, F.D.S.; MATSUI, K.N.; SOBRAL, P.J.A.; LAURINDO, J.B. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v.71, n.4, p.394-402, 2005.

LAWTON, J. W. Effect of starch type on the properties of starch containing filmes. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, p. 203-208, 1996.

LIMA, V. L. A. G.; MÉLO, E. A.; LIMA, D. E. S. Fenólicos e Carotenóides totais em Pitanga. **Revista Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 59, nº 3, p. 447-450, 2002.

LIN, S-D.; LIU, E-H.; MAU, J-L. Effect of different brewing methods on antioxidant properties of steaming green tea. **Food Science and Technology**, London, v. 41, nº 9, p. 1616-1623, 2008.

LIU, H.; XIE, D.F.; YU, L; CHEN, L; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, 2009.

LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C.; GÓMEZ-ESTACA, J.; CATALÁ, R.; GAVARA, R.; HERNÁNDEZMUÑOZ, P. Active antioxidant packaging films: Development and effect on lipid stability of brined sardines. **Food Chemistry**, v. 131, p. 1376–1384, 2012.

LU, Y.; TINGHZERT, L.; BERZIN, F.; RANDOT, S. Innovative plastcized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources. **Carbohydrate Polymers**, v.10, p. 1 – 9, 2005.

MA, X. YU, J. The plastcizers containg amide groups for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 197 – 203, 2004.

Ma, X. F. YU, J. G. ZHAO, A. Properties of biodegradable poly(propylene carbonate)/starch composites with succinic anhydride. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 2360–2366, 2006.

MACHADO, B. A. S.; DRUZIAN, J. I. Análise da estabilidade e da composição em ácidos graxos em manteiga de garrafa produzida artesanalmente. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 68, p. 201-208, 2009

MALI, S. GROSMANN, M.V.E.; GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E.. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of

plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 453 – 460, 2006.

MALI, S.; KARAM, L.B.; RAMOS, L.P.; GROSMANN, M.V.E. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 52, p. 7720-7725, 2004.

MALI, S.; SAKANAKA, L.S.; YAMASHITA, F.; GROSMANN, M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283 – 289, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n° 1, p. 137-156, Londrina, 2010.

MAMEDE, O. E. M.; PASTORE, M. G. Compostos fenólicos do vinho: estrutura e ação antioxidante. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 22, n° 2, p. 233-252, 2004.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

MARIUTTI, L. R. B.; BRAGAGNOLO, N. Revisão: Antioxidantes Naturais da Família Lamiaceae. Aplicação em produtos Alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 10, n° 2, p. 96-103, 2007.

MARSH, K. BUGUSU, B. Food packing – Roles, materials and environmental issues. **Journal of Food Science**, v. 72, n°. 3, p. 39 – 55, 2008.

MARTIN-POLO, M. VOILLEY, A.; BLOND, G.; COLAS, B.; MESNIER, M.; FLOQUET, N. Hydrophobic films and their efficiency against moisture transfer: 2 – Influence of the physical state. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.40, n°.3, p.413-418, 1992.

MATZINOS, P. et al. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, p. 17 – 24, 2002.

MAZIERO, M. T.; BERSOT, L. S. Bacillus Cereus em produtos lácteos. **Revista Instituto Laticínio “Cândido Tostes”**. v. 66, n. 381, p. 5-12, 2011

MILANI, L.I.G.; TERRA, N.N.; FRIES, L.L.M.; CICHOSKI, A.J.; REZER, A.P.S.; BACKES, A.M.; PARODIA, C.G. Atividade antioxidante e antimicrobiana in vitro de extratos de caqui (Diospyros kaki L.) cultivar Rama Forte. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.15, n.2, p.118-124, 2012.

MIRANDA, D. D.; ARÇARI, D. P.; PEDRAZZOLI, J. JR.; CARVALHO, P.O.; CERUTTI, S. M.; BASTOS, D. H.; RIBEIRO, M.L. Protective effects of mate tea (*Ilex paraguariensis*) on H₂O₂-induced DNA damage and DNA repair in mice. **Mutagenesis**, v. 23, n.4, p. 261–265, 2008.

MONTANHINI, M. T. M.; MONTANHINI, N. R.; BERSOT, L. S. Enterotoxigenic potential of *Bacillus cereus* strains isolated from dairy products at different incubation temperatures. **International Food Research Journal**, v. 22, n. 3, p. 1315-1318, 2015.

MORAES, J. O.; SCHEIBE, A. S.; SERENO, A.; LAURINDO, J. B. Scale-up of the production of cassava starch based films USING TAPE-CASTING. **Journal of Food Engineering**, v. 119, p. 800-808, 2013.

MORAES, A. R. F.; GOUVEIA, L. E. R.; SOARES, N. F. F.; SANTOS, M. M. S.; GONÇANVES, M. P. J. C. Development and evaluation of antimicrobial film on butter conservation. **Food Science and Technology**, v.27, n.1, 2007.

MORAIS, S. M.; CAVALCANTI, E.S.B.; COSTA, S.M.O.; AGUIAR, L.A. Ação antioxidante de chás e condimentos de grande consumo no Brasil. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.19, n.1B, 2009.

MUIR, D. D. The shelf life of dairy products: factors influencing raw milk and fresh products. **Journal of the Society of Dairy Technology**, v.49, n.1, p.24-32, 1996.

MÜLLER, C.M.O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B.. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.293 -299, 2009.

MÜLLER, C.M.O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J.B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v.72, p.82-87, 2008.

MYLLÄRINEN, P.; PARTANEN, R.; SEPPÄLÄ, J.; FORSSELL, P. Effect of glycerol on behaviour of amylase and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p.355 -361, 2002.

NASSU, T. R., LIMA, J. R. Estabilidade oxidativa da manteiga da terra acondicionada em diferentes embalagens. **Revista Ciência Agronômica**, v.35, n.1, p. 110-115, 2004.

NISHIYAMA, M. F.; COSTA, M.AF.; COSTA, A.M.; SOUZA, C.G.M; BÔER1, C.G.; BRACHT, C.K.; PERALTA, R.M. Chá verde brasileiro (*Camellia sinensis* var *assamica*): efeitos do tempo de infusão, acondicionamento da erva e forma de preparo sobre a eficiência de extração dos bioativos e sobre a estabilidade da bebida. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, n.1, p.191-196,2010.

OLIVEIRA, I. R. W. Z.; FATIBELLO-FILHO, O.; FERNANDES S. O.; VIEIRA I. C.. Immobilization of laccase in microparticles of chitosan obtained by spray drying and used in the biosensors construction, **Química Nova**, v.32, n.5, 2009.

OLIVEIRA, A. F.; SOLDI, E. V. Preparação, caracterização e propriedades de filmes poliméricos com potencial aplicação no recobrimento de sementes. **Química Nova**, v. 32, n° 7, p. 1845-1849, 2009.

OLIVATO, J. B., GROSSMANN, M. V. E., YAMASHITA, F., EIRAS, D., PESSAN, L. A. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/ poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, 2012.

OLTHOF, M.; HOLLMAN, P. C. H.; KATAN, M. B. Chlorogenic acid and caffeic acid are absorbed in humans. **Journal of Nutrition**, v. 131, p. 66–71, 2001.

PARRA, D. F.; TADINI, C.C.; PONCE, P.; LUGÃO, A.B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 475 – 481, 2004.

PARTANEN, R.; MARIE, V.; MACNAUGHTAN, W.; FORSELL, P.; FARHAT, I. H NMR study of amylase films plasticized by glycerol and water. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 147 – 155, 2004.

PASCALL, M.A.; HARTE, B.R.; GIACIN, J.R.; GRAY, J.I. Decreasing lipid oxidation in soybean oil by a UV absorber in the packaging material. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 5, p. 1116-1119, 1995.

PAULI, R. B.; QUAST, L. B.; DEMIATE, I. M.; SAKANAKA, L. S. Production and characterization of oxidized cassava starch (*Manihot esculenta* Crantz) biodegradable films. **Starch/Stärke**, v. 63, p. 595-603, 2011.

PELISSARI, F. M., YAMASHITA, F., GROSSMANN, M. V. E., PINEDA, E. A. G. Antimicrobial, mechanical and barrier properties of cassava starch-chitosan films incorporated with orégano essential oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.57,2009.

PETERSEN, K.; NIELSEN, P.V.; OLSEN, M.B. Physical and mechanical properties of biobased materials: starch, polylactate and polyhydroxybutyrate. **Starch/Stärke**, v.53, p.356-361, 2001.

PEREIRA, A.V.P.; ALMEIDA, T.C.; BELTRAME, F.L.; COSTA, M.E.C.; GARRIDO, L.H. Determinação de compostos fenólicos em amostras comerciais de chás verde e preto - chás verde e preto - *Camellia sinensis* (L.) Kuntze, Theaceae (L.) Kuntze, Theaceae. **Acta Scientiarum - Health Sciences**, v.31, n.2, p.119-124, 2009.

PLOG, S.; SCHNEIDER, J.; WALKER, M.; SCHULZ, A.; STROTH, U. Investigations of plasma polymerized SiOx barrier films for polymer food packaging. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. S165–S170, 2011.

PORTE, A.; GODOY, R. L. O. Alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.): Propriedades antimicrobianas e químicas do óleo essencial. **Boletim do Ceppa**, v. 19, n. 2, p. 193-210, jul./dez. 2001.

QUIGLEY, L.; O'SULLIVAN, O.; BERESFORD, T.P.; ROSS, R.P.; FITZGERALD, G. F.; COTTER, P.D. Molecular approaches to analyzing the microbial composition of raw milk and raw milk cheese. **International Journal of Food Microbiology**, v.150, n.2-3, p.81-94, 2011.

RAEKER, M.O.; GAINES, C. S.; FINNEY, P. L.; DONELSON, T. . Granule size distribution and chemical composition of starches from 12 soft wheat cultivars. **Cereal Chemistry**, v. 75, n°. 5, p. 721-728, 1998.

RÉ, D. P. V.; MANCINI, J. N. Spices as natural antioxidants: their application in food and implication for health. **Revista Brasileira de Plantas Medicinai**s, v. 14, n. 2, 2012.

REIS, K. C.; PEREIRA, J.; SMITH, C.C.; CARVALHO, C.W.P.; WELLNWE, N.; YAKIMETS, I. Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHBV)/maize starch blend films. **Journal of Food Engineering**, v. 89, p. 361 – 369, 2008.

REN, J; FU, H; REN, T; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 576-582, 2009.

RINDLAV – WESTLING, A. et al. Structure, mechanical and barrier properties of amylase and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 217 – 224, 1998.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**, Campinas, SP, Casa do Pão Editora, 2005.

ROESLER, R.; MALTA, L. G.; CARRASCO, L. C.; HOLANDA, R. B.; SOUSA, C. A. S.; PASTORE, G. M. Antioxidant activity of cerrado fruits. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 53-60, 2007.

ROMAN, J. A. **Tecnologia da fabricação de manteiga**. Disponível em: <<http://www.td.utfpr.edu.br/janesca/Manteiga.pdf>>. Acesso em: 06 novembro 2011.

ROONEY, M.L. Active packaging in polymer films. In: ROONEY, M.L. **Active food packaging**. Glasgow: Chapman & Hall, p. 74-110, 1995.

ROSA, D. S.; GUEDES, C.G.F.; PEDROSO, A.G.; CALIL, M.R. The influence of starch gelatinization on the rheological, thermal, and morphological properties of poly(ϵ – caprolactone) with corn starch blends. **Materials Science and Engineering**, v. 24, p. 663 – 670, 2004.

RUFINO, M.S.M.; ALVES, R.E.; BRITO, E.S.; MORAES, S.M.; SAMPAIO, C.G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F.D. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. Comunicado Técnico. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2007.

RUTIAGA, M. O.; GALAN, L. G.; MORALES, L. H.; GORDON, S. H.; IMAM, S. H.; ORTS, W. J. GLENN, G. M. NIÑO, K. A. Mechanical property and biodegradability of

cast films prepared from blends of oppositely charged biopolymers. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 13, n°. 2, p. 185 – 191, 2005.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Effect of Essential oils on properties of film forming emulsions and films based on hydroxypropyl methylcellulose and chitosan. **Journal Food Engineering**, n. 105, p. 246-253, 2011.

SARANTÓPOULOS, C. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SEJAS, L. M., SILBERT, S., REIS, A.O., SADER, H.S. Avaliação da qualidade dos discos com antimicrobianos para testes de disco-difusão disponíveis comercialmente no Brasil. **Journal Brazilian Patology and Medicine Laboratory**, v. 39, p. 27-35, 2003.

SCHNITZLER, E.; BANNACH, G. ; TREU-FILHO, O. ; CARVALHO, C. T. ; IONASHIRO, M. . Solid-state compounds of 2-methoxybenzylidenepyruvate and 2-methoxycinnamylidenepyruvate with thorium (IV). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 643-649, 2011.

SCHULER, P. Natural antioxidants exploited commercially. In: HUDSON, B. J. F. **Food Antioxidants**. London: Elsevier Applied Science, p. 99-169, 1990.

SCHEIDT, G. N.; ARRUDA, E. J. Avaliação Química e Térmica de Erva-Mate: Uma Contribuição para a Sustentabilidade na Reserva Indígena Kaiowá e Guarani, Caarapó em Mato Grosso do Sul. **Revista Internacional de Desenvolvimento Local**, v. 8, p. 138, 2007.

SHAHIDI, F. Antioxidants in food and food antioxidants. **Nahtung**, v. 44, n. 3, p. 158-163, 2000.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito plastificante e antiplastificante do glycerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências Agrárias**, v. 28, n.1, p. 79-88, 2007.

SHIMIZU, J. I.; OLIVEIRA, Y. M. M. Distribuição da variação e usos de recursos: genética de araucária no Sul do Brasil. Curitiba-PR: **Embrapa** URPFCS, doc. 04, p. 09, 1981.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, p. 94-103, 1999.

SILVA, A.M.O.; ANDRADE-WARTHA, E.R.S.; CARVALHO, E.B.T.; LIMA, A.; NOVOA, A. V.; MANCINI-FILHO, J. Efeito do extrato aquoso de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) sobre o estresse oxidativo em ratos diabéticos. **Revista de Nutrição**, v.24, n.1, p.121-130, 2011.

SILVA, C. M. G.; BRAGA, M. A.; SOBRAL, V. R. V.; MARTINEZ, C. A. R.; CARVALHO, P. O. Avaliação da atividade antioxidante *in vitro* dos chás mate e verde antes e após a biotransformação por lipases. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 23, n. 4, p. 661 – 669, 2012.

SILVA, W. A.; PEREIRA, J.; CARVALHO, C. W. P.; FERRUA, F. Q. Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de filmes de diferentes fontes de amido. **Ciência e Agrotecnologia**, v.31, n.1, 2007.

SIRIPATRAWAN, U.; HARTE, B.R. Physical properties and antioxidant activity of na active film from chitosan incorporated with green tea extract. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 770 – 775, 2010.

SMITH, J.P.; RAMASWAMY, H.; SIMPSON, B.K. Developments in food packaging technology. 2. Storage aspects. **Trends in Food Science and Technology**, v. 1, n. 3, p. 112-119, 1990.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de filmes feitos à base de proteína miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Pirassununga, v. 35, n. 6, p. 1251-1259, 2000.

SOBRAL, P. J. A.; GARCÍA, F. T.; HABITANTE, A. M. Q. B.; MONTERREY-QUINTERO, E.S. Propriedades de filmes comestíveis produzidos com diferentes concentrações de plastificantes e de proteínas do músculo de tilápia-do-nylo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, n.3, p.255-262. 2004.

SOTHORNVIT, R.; OLSEN, C.W.; MCHUGH, T.H.; KROCHTA, J.M. Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.855-860, 2007.

SOUZA, C. O.; SILVA, L. T. e DRUZIAN, J. I., Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpas de manga e de acerola. **Química Nova**, vol. 35, nº. 2, p. 262-267, Bahia, 2012.

SOUSA, G.M. ; SOARES JÚNIOR, M.S. ; YAMASHITA, F. . Active biodegradable films produced with blends of rice flour and poly(butylene adipate co-terephthalate): Effect of potassium sorbate on film characteristics. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems* (Print) , v. 33, p. 3153-3159, 2013.

SOTHORNVIT, R., RODSAMRAN, P., Effect of a mango film on quality of whole and minimally processed mangoes. **Postharvest Biology Technology**, n. 47, p. 407, 2008.

SOXHLET, F. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes. **Dingler's Polytechnisches Journal**, v. 232, n. 461-465, 1879.

SPADA, J. C.; SILVA, E. M.; TESSARO, I. C. Production and characterization of pinhão starch films. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.9, n.3, p.365-369, 2014.

SPADA, J. C.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C.; NORENN, C. P. Z. Microencapsulation of α -carotene using native pinhão starch and gelatin by freeze-drying, **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, p. 186–194, 2012.

SPINACÉ, M. A. S. e DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v.28, n.1, p. 65-72, 2005.

STAHL, J. A.; LOBATO L. P.; BOCHI V. C.; KUBOTA E. H.; GUTKOSKI L. C.; EMANUELLI, T. Physicochemical properties of Pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze) starch phosphates. **Food Science and Technology**, v. 40, n. 7, p. 1206-1214, 2007.

STAGNER, J. A.; ALVES, V. D.; NARAYAN, R. Application and performance of maleated thermoplastic starch-poly (butylene adipate – co – terephthalate) blends for films. **Journal of Applied Polymer Science**, v126, p. 135-142, 2012.

SWAIN, T.; HILLIS, W. T. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. *Journal of the Science of Food and Agriculture*.v.10, p.135-144, 1959.

TACO - Tabela brasileira de composição de alimentos – UNICAMP. 2006. 2ª ed. Campinas, SP: NEPA-UNICAMP. Disponível em: Acesso em: 28/05/2014.

THYS, R. C. S.; NORENA, C. P. Z.; MARCZAK, L. D. F.; AIRES, A. G.; OLIVERA, F. C. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 100, p. 468-473, 2010.

TOCI, A.; FARAH, A.; TRUGO, L. C. Effect of decaffeination using dichloromethane on the chemical composition of arabica and robusta raw and roasted coffees. **Química Nova**, v.29, n.5, 2006.

TOIT, R.; VOLSTEEDT, Y.; APOSTOLIDES, Z. Comparison of the antioxidant content of fruits, vegetables and teas measured as vitamin C equivalents. **Toxicology**, v. 166, p. 63-9, 2001.

VEIGA-SANTOS, P.; VILPOUX, O., CEREDA, M. P. **Possíveis usos da fécula de mandioca**. Critérios de qualidade. Botucatu: Cerat/Unesp, p.21-25, 1994.

VEIGA-SANTOS, P., OLIVEIRA, L.M., CEREDA, M.P., ALVES, A.J., SCAMPARINI, A.R.P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, n. 19, p. 341–349, 2005.

VEIGA-SANTOS, P., OLIVEIRA, L.M., CEREDA, M.P., SCAMPARINI, A.R.P., Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch-gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. **Food Chemistry**, n. 113, p. 255–262, 2007.

VICETTI, R.; ISHITANI, T.; SALAS, A.; AYALA, M. Use of alpha-tocopherol combined with synergists and compared to other antioxidants on the oxidative stability of sardine skin lipids. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.18, n.2-3, p.131-137, 2005.

VILLAR, M. A. THOMAS, E. L. ARMSTRONG, R. C. Rheological properties of thermoplastic starch and starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. **Polymer**, v.36, n°. 9, p. 1869 – 1876, 1995.

VISIOLI, F.; BORSANI, L.; GALLI, C. Diet and prevention of coronary heart disease: the potencial role of phytochemicals. Amsterdam. **Cardiovascular Research**, v.47, p. 419-425, 2000.

WANG, Y. PADUA, G. Tensile properties of extruded zein sheets and extrusion blown films. **Macromolecules Materials Engineers**, v. 288, p. 886 – 893, 2003.

WANG L. Z.; WHITE P. J. Structure and properties of amylose, amylopectin, and intermediate materials of oat starches. **Cereal Chemistry**, v. 71, n°. 3, p. 263-268, 1994.

WANG, X., SUN, X., LIU, H., LI, M., MA, Z., Barrier and mechanical properties of carrot puree films. **Food Bioproducts. Process**, n. 89, p. 149–156, 2011.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**, 3rd ed., Wiley-Interscience: New York, 1986, p. 21

WHISTLER, R. L.; DANIEL, J. R. - **Starch**, in: Encyclopedia of chemical technology, 21, p.492, Kirk Othmer: New York, 1983.

WILLIAMS, R. J.; SPENCER, J. P.; RICE-EVANS, C. Flavonoids: Antioxidants or signalling molecules? **Free Radical Biology and Medicine**, v. 36, n. 7, p. 838-849, 2004.

WILHELM, H.M.; SIERAKOWSKIA, M.R.; SOUZAB, G.P.; WYPYCHC, F.; Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 101–110, 2003.

WOSIACKI G.; CEREDA M.P. Characterization of pinhão starch, Part I: Extraction and properties of the granules, **Starch/Stärke**, v. 37, n°. 7, p. 224–227, 1985.

WU, J. W.; LEE, M. H.; HO, C. T., CHANG, S. S., Elucidation of the chemical structures of natural antioxidants isolated from Rosemary. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 59, p. 339-45, 1982.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L.; Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**; v.31; p. 576-602; 2006.

ZHU, X.; LEE, D. S.; YAM, K. L.; Release propriety and antioxidant effectiveness of tocopherol-intercorporated LDPE/PP blend films. **Food Additives & Contaminants**. v.29, p. 461-468, 2012.

ZAVAREZE, E. R.; RODRIGUES, A. O.; STORCK, C. R.; ASSIS, L. M.; WALLY, A. P. S.; DIAS, A. R. G. Poder de inchamento e solubilidade de amido de arroz submetido ao tratamento térmico com baixa umidade. **Brazilian Journal of Food Technology** (ITAL). v.2, p. 31-35, 2009.

ZHANG, Q. X.; YU, Z. Z.; XIE, X. L.; NAITO, K.; KAGAWA, Y. Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. **Polymer**, v.48, p.7193-7200, 2007.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/Stärke**, v. 40, nº. 2, p. 44 – 50, 1988.

APÊNDICE A

Curva Padrão para determinação de fenóis totais (concentração de ácido gálico X absorbância).

